



Influence de l'énergie d'interface sur les transitions de phase sous pression : étude de nanoparticules d'oxydes fonctionnels

Lucas Piot

► To cite this version:

Lucas Piot. Influence de l'énergie d'interface sur les transitions de phase sous pression : étude de nanoparticules d'oxydes fonctionnels. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10238 . tel-01161490

HAL Id: tel-01161490

<https://theses.hal.science/tel-01161490>

Submitted on 8 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 238-2013

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 27.11.2013

par

PIOT Lucas

**Influence de l'énergie d'interface sur les transitions de phase sous pression :
étude de nanoparticules d'oxydes fonctionnels**

Directeur de thèse : Mr Machon Denis

Mme Begin-Colin Sylvie
Mr Decremps Frédéric
Mr Haines Julien
Mr Machon Denis
Mr Masenelli Bruno
Mr Mélinon Patrice

Professeur – IPCMS, Strasbourg
Professeur – IMPMC, Paris
Directeur de recherche CNRS – ICG, Montpellier
Maître de conférences – ILM, Lyon
Professeur INSA – INL, Lyon
Directeur de recherche – ILM, Lyon

Rapporteur
Examineur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

Titre: Influence de l'énergie d'interface sur les transitions de phase sous pression: étude de nanoparticules d'oxydes fonctionnels

Résumé :

La modification des diagrammes de phase sous pression dans les nanomatériaux en comparaison de matériaux massifs est généralement reliée de façon univoque à l'énergie de surface. L'objectif de ce travail a consisté à étudier l'influence de l'énergie d'interface, définie par l'état de surface (défauts cristallins et chimie de surface) et l'énergie de surface, sur le comportement à haute pression de différents nanomatériaux pour lesquels un effet de taille est fréquemment rapporté. Le contrôle et la caractérisation de l'état de surface de nanoparticules d' Y_2O_3 nous ont permis de montrer que l'amorphisation sous pression rapportée dans la littérature n'est pas uniquement due à la réduction de la taille de grain mais nécessite une densité de défauts initiale, généralement non contrôlée. Une forte dépendance en taille de la pression de transition dans ZnO est avancée dans la littérature. L'étude sous pression de différents échantillons nanométriques de ZnO (issus de diverses voies de synthèse) a été effectuée par spectroscopie Raman et diffraction de rayons X. La qualité cristalline de ces derniers a été estimée par Photoluminescence, XPS, Raman et IR. Tandis que les échantillons présentant une forte densité de défauts conduisent à une augmentation de la pression de transition, le comportement d'un échantillon "sans défauts" ne diffère que peu de celui de ZnO massif. Différentes approches et extensions de modèles thermodynamiques sont proposées: modèles de Gibbs, Landau et Ginzburg-Landau. Ces derniers ouvrent la voie à la définition d'un protocole expérimental permettant d'obtenir des données fiables pour étudier les transitions de phase de nanomatériaux sous pression.

Mots-clés :

Nanoparticules, Haute Pression, Oxyde de Zinc, Oxyde d'Yttrium, Raman, Ginzburg-Landau, Transitions structurales, État de surface

Intitulé et adresse du laboratoire :

Institut Lumière Matière
UMR 5306 ; Université Lyon 1
Bâtiment Léon Brillouin, 6 rue Ada Byron
F-69622 Villeurbanne cedex

Title: Influence of interface energy on high-pressure phase transitions: study of functional oxides nanoparticles

Abstract:

The modification of phase diagrams under pressure into nanosized materials in comparison with bulk ones is usually attributed to surface energy. The goal of this work has consisted into studying the influence of interface energy, which includes both the surface state (crystalline defects and surface chemistry) and surface energy, on the high-pressure behaviour of several nanomaterials for which size effects has been reported. The control and characterization of the surface state for Y_2O_3 nanoparticles has enabled us to show that the pressure induced amorphization reported into literature is not only linked to size reduction but require an initial density of defects. A strong size dependence of ZnO transition pressure is claimed into literature. The high-pressure study of different ZnO nanometric samples (obtained through several ways of synthesis) has been performed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The crystalline quality of our samples has been investigated by photoluminescence, XPS, Raman and IR. Whereas samples exhibiting a high density of defects lead to an increase of pressure transition, the behaviour of “defect free” nanoparticles is rather equivalent to bulk one. Several approaches and extensions of thermodynamic models are submitted: model of Gibbs, Landau and Ginzburg-Landau. Those models open the way to the definition of an experimental protocol which allow to obtain reliable data in order to study phase transitions of nanomaterials under pressure.

Key words:

Nanoparticles, High-Pressure, Zinc Oxide, Yttrium Oxide, Raman, Ginzburg-Landau, Structural transitions, Surface State.

Remerciements

Une sacrée aventure qui arrive à son terme et voici probablement la partie la plus agréable à écrire du manuscrit, mais non pas la plus simple. Pas si simple de résumer ces trois ans ponctués par de bons et de mauvais moments, de déplacements à droite à gauche, de rencontres passionnantes et de formations perpétuelles. Je tiens à saluer ici toutes les personnes qui ont compté durant mon séjour au sein du laboratoire et ont permis la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement Alfonso San Miguel, ancien directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures et directeur de l'équipe Conditions Extrêmes et Métastabilité, pour m'avoir accueilli au sein de cette dernière. Je le remercie également pour ses conseils et remarques pertinentes prodigués tout au long de cette thèse et en préparation de la soutenance.

Je remercie profondément Bruno Masenelli d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, Sylvie Begin-Colin et Julien Haines pour avoir rapporté en détail mes travaux et enfin je remercie Frédéric Decremps et Patrice Mélinon pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je souhaite remercier très sincèrement mon directeur de thèse Denis Machon pour sa disponibilité, sa sympathie et son soutien sans faille tout au long de ces trois années et sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour. Je lui reste de même extrêmement reconnaissant pour m'avoir laissé me débattre (la meilleure formation expérimentale) lors des nombreuses et longues séances d'alignement du banc Raman. Un immense merci pour sa patience et son investissement lors des lectures et relectures du manuscrit de thèse. Je le remercie enfin de m'avoir initié au taï-jitsu et m'avoir ainsi élevé au rang des privilégiés ayant eu l'occasion d'affronter leur directeur sur un tatami ... ou peut être plutôt d'avoir été leur punchingball !

Je souhaite également remercier tous les membres de l'équipe conditions extrêmes pour m'avoir permis de travailler dans une ambiance aussi chaleureuse et efficace. Je souhaite en particulier remercier Sylvie, Régis, Franck, Félix et Abraao pour les nombreuses interactions et le soutien technique qu'ils ont pu m'apporter.

Je salue également tous les membres des services administratif (Christelle et Delphine) et informatique (Ruben) du laboratoire pour leur disponibilité et leur aide précieuse.

Je tiens à remercier Bernard Hehlen du L2C à Montpellier, que j'ai eu le plaisir d'avoir en enseignant durant une large partie de mon cursus universitaire ainsi qu'en directeur de stage M1, qui m'a aiguillé et soutenu durant mon choix de rejoindre l'équipe conditions extrêmes.

Cette thèse a été le fruit de nombreuses collaborations m'ayant permis non seulement de disposer d'une large variété d'échantillons mais surtout de nombreuses discussions avec des équipes spécialistes dans les voies de synthèse et les techniques de caractérisation. Je remercie à ce titre Romain Piolet, Moustapha Ariane et Lucien Saviot de la plateforme Manapi (LICB) ainsi que Mongia Housni et Samir Farhat du LSPM. Je remercie particulièrement Stéphane Daniel de l'IRCE pour les nombreux échanges (autant en termes de connaissances que d'échantillons) durant cette thèse. Je remercie Alain Mermet, Camille, Adrien et Julien pour leur soutien sur les expériences Brillouin ainsi que Juliette pour les

mesures d'électrons Auger. Enfin je souhaite apporter toute ma gratitude à Patrice Mélinon, Bruno Massenelli et Dimitri Hapiuk pour leur présence et leurs supports (je n'ose même plus compter le nombre d'échantillons qu'ils aient pu nous fournir) constants tout au long de ces trois ans. Merci Bruno pour ta bonne humeur communicative et pour m'avoir apporté ces connaissances sur les techniques de luminescence et la physique des SC. Un grand merci à Patrice, authentique encyclopédie incarnée, pour ces innombrables discussions, non seulement scientifiques mais aussi concernant les anecdotes cocasses de la recherche, les légumes oubliés, la gastronomie, etc. Enfin une pensée particulière pour Dimitri qui a été un co-bureau et collègue de travail extraordinaire. Un immense merci pour ces nombreuses (et le mot est faible) heures à synthétiser les échantillons, pour les discussions quotidiennes, pour m'avoir aidé à sortir la tête de l'eau lors des moments difficiles et enfin pour avoir (malgré toi) rempli mon réservoir "d'anecdotes cultes à raconter en soirée" jusqu'à débordement ! Je te souhaite une bonne continuation au soleil (...) de Birmingham !

Mes pensées s'orientent à tous les potos qui ont permis de créer une ambiance aussi exceptionnelle durant ces 3 ans et qui vont réellement me manquer. Merci à mes collègues de bureau: à Dimdim et sa cigogne forcément, Abraao (retro-gaming power), Acrissio et à tous les stagiaires qui sont passés dans le bureau. Merci à tous les collègues de Brillouin: José alias Maquina Grande (merci pour les calculs de P-DOS), Nono (le Cyrano breton), Clément (Top-chef Binbin), Sam, Guillaume leuleu (au top malgré qu'il soit gardois), Arnaud le roux (et sa pipe), ainsi que Guillaume et Alex (pour ces parties de cartes endiablées). Merci aux thésards d'en face Tomtom, Emeric, Camille, Delphine, Claire, Marion et Luc. Merci enfin aux "vrais" physiciens (selon leurs termes): Max (mon fiston barbu) et Julien (l'homme qui sort des photos plus vite que son ombre). Un énorme remerciement aux autres membres de la liste midi7, Romain Pastis, Romain bouboule, David (l'anarcho-capitaliste), Massimo, ainsi qu'à tout le groupe des orthos. Merci également au J-gras, au Red House, au Toi-Toi, au Supr'M, aux pauses cafés passerelles et CPE, au balcon de Juju et aux apparts de Binbin et Dim-Max pour nous avoir permis de partager autant de bon moments.

Enfin, ce travail ne serait rien sans la présence et les encouragements de toute ma famille (qui ont saturé mon téléphone de messages à l'approche de la soutenance ...). Merci à mes beaux-parents pour leurs conseils et pour leur présence à ma soutenance (et aux déménagements !). Merci à mes sœurs et à mon brother pour tous ces bons moments. Je tiens à adresser d'immenses remerciements à mes parents pour m'avoir toujours soutenu et fais confiance durant toutes ces années et grâce à qui j'ai pu en arriver là. Pour conclure je ne remercierai jamais assez Hélène (future Piotte) pour avoir été à mes côtés durant ces sept années. Merci d'avoir corrigé une grande partie des fautes d'orthographe du manuscrit, merci pour les petits plats durant les rush d'écriture, merci pour m'avoir permis de prendre du recul sur bien des choses, merci enfin de m'avoir enduré et constamment soutenu durant ces trois ans et je te dédie une grande partie de ce manuscrit.

*À mes parents et mes amis,
À Hélène.*

Table des matières

1	Introduction	1
2	Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux	6
2.1	Introduction	6
2.2	Rappels thermodynamiques et cinétiques	7
2.3	Revue du comportement sous pression de différents nanomatériaux	11
2.4	Estimations de l'énergie de surface et discussions	14
2.5	TiO ₂ nanométrique sous pression: introduction à l'énergie d'interface	19
2.5.1	TiO ₂ nanométrique, un amorphe sous pression dans la littérature	19
2.5.2	Absence d'amorphisation pour des nanoparticules de 6 nm	21
2.5.3	Influence de l'ajout de citrates durant la synthèse	23
2.5.4	Discussions	24
2.6	Conclusions	26
	Références du chapitre 2	27
3	Techniques expérimentales	32
3.1	Techniques de caractérisation	33
3.1.1	La spectroscopie Raman	33
3.1.2	La diffraction de rayons X	38
3.1.3	La spectroscopie Infra-Rouge	42
3.2	Dispositif générateur de pression	45
3.2.1	La cellule à enclume de diamants	45
3.2.2	Marqueur de pression	46
3.2.3	Milieu transmetteur et conditions de compression	46
	Références du chapitre 3	48

4	Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y_2O_3	50
4.1	Introduction	50
4.2.1	Etudes haute pression dans Y_2O_3 massif	53
4.2.2	Etudes haute pression dans Y_2O_3 à l'échelle nanométrique	53
4.3	Synthèses et chargement des échantillons	56
4.4	Echantillon "exposé" : un amorphe sous pression	58
4.5	Echantillon "contrôlé" : un cristal à haute pression	59
4.6	Discussions	62
4.6.1	Caractérisation de surface	62
4.6.2	Considérations thermodynamiques et cinétiques	64
4.7	Conclusions	69
	Références du chapitre 4 :	70
5	Etude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique	74
5.1	Généralités autour de ZnO	75
5.2	Comportement sous pression dans la littérature	79
5.2.1	Description structurale de ZnO	79
5.2.2	Comportement sous pression d'un échantillon massif	80
5.2.3	Echantillon nanométrique	83
5.2.4	Un effet de taille dans la littérature mais	89
5.3	Méthodes de synthèses et caractérisations	92
5.3.1	Voie physique	93
5.3.2	Voie chimique	96
5.3.3	Comparaisons de la luminescence excitonique	100
5.3.4	La spectroscopie Raman dans l'oxyde de zinc ZnO	101
5.3.4.1	Les modes de vibration de la structure wurtzite	101
5.3.4.2	Mesures Raman à conditions ambiantes	102
5.3.4.3	Conclusions sur la signature Raman de la densité de défauts	106
5.4	Mesures de spectroscopie Raman sous hautes pressions	110
5.5	Identification de la signature Raman à haute pression	117
5.5.1	Polymorphes de ZnO	117
5.5.2	Diffusion Raman de la densité d'états de phonons induit par le désordre cristallin	124
5.6	Discussion de la pression de transition	126
5.7	Conclusion	131
	Références du chapitre 5 :	132

6	Extensions de l'approche thermodynamique	139
6.1	Approche via la théorie de Landau des transitions de phase	139
6.1.2	Contribution de l'énergie de surface	142
6.1.2	Limites de validité	143
6.2	Considérations cinétiques : extension vers la théorie de Ginzburg-Landau	144
6.3	Conclusions et perspectives	150
	Références du chapitre 6 :	151
7	Conclusion générale	154
I	Annexe I : Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares	159
II	Annexe II : Démonstration de l'équation 2.5 (chapitre 2)	168
III	Annexe III : Modes de combinaison ou pollution?	170
IV	Annexe IV : Caractérisation par photoluminescence	177

Chapitre 1

Introduction

Contexte de cette étude

Durant les deux dernières décennies, les nanomatériaux ont fait l'objet d'un intérêt croissant, autant d'un point de vue théorique que de la part de l'industrie en raison de leurs propriétés singulières vis-à-vis des matériaux massifs. Les champs de recherche concernés sont extrêmement larges et promettent des perspectives d'applications non seulement dans le domaine de la micro-électronique mais aussi dans le domaine biomédicale, en sciences des matériaux, etc. Etat intermédiaire entre le matériau massif et la molécule, les nanoparticules possèdent des propriétés chimiques (réactivité de surface, catalyse, ...) et physiques (structurales, magnétiques, électriques, optiques, ...) originales résultant de deux effets importants, à savoir l'effet de dimensionnalité et l'effet de surface.

L'effet de dimensionnalité intervient dès lors qu'une propriété dépend d'une grandeur caractéristique. On observe alors généralement une variation non monotone de cette propriété en fonction de la taille des nanocristaux et l'apparition d'un extremum lorsqu'il y a équivalence entre la taille du nanocristal et la longueur caractéristique concernée (taille d'exciton, domaine ferromagnétique, ...). L'effet de surface peut quant à lui être abordé par la considération suivante : lorsque l'on diminue la taille d'un objet afin d'arriver dans le domaine nanométrique, la proportion d'atomes en surface par rapport au volume ne devient plus du tout négligeable. Ainsi, tandis qu'un grain de 100 nm ne présentera que 3% d'atomes en surface, cette proportion s'élèvera à 30 % pour un grain de 10 nm. L'énergie surfacique devient ainsi dans les nanomatériaux, comparable aux énergies volumiques et prend une part importante dans la stabilité des phases. La contribution de l'énergie de surface dans la balance énergétique permet ainsi de stabiliser des structures cristallines inobservables aux conditions normales de température et de pression dans un matériau massif ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 tétragonal, etc.).

Comment la stabilité relative des différentes structures accessibles pour un matériau sera-t-elle modifiée à l'échelle nanométrique vis-à-vis des matériaux massifs ? L'une des possibilités pour répondre à cette question est de forcer ces structures à transiter l'une vers l'autre au moyen de la pression. La compression permet en effet de modifier de façon continue les interactions atomiques au sein des nano-objets ou entre nano-objets et constitue

1. Introduction

un outil de premier ordre pour sonder les interactions physico-chimiques ainsi que les nouvelles propriétés en découlant dans les nanomatériaux. L'utilisation de techniques hautes pressions pour étudier l'influence du paramètre taille se justifie d'autant plus que contrairement à la température la pression ne conduit généralement pas à une coalescence significative des grains.

De nombreuses études ont montré que la combinaison de l'effet de surface et de la pression permettait d'étendre considérablement la diversité de polymorphes accessibles pour un matériau. Il a été envisagé que l'étude de nanoparticules puisse permettre de disposer de systèmes sans défauts internes (agissant comme autant de potentiels sites de nucléations) afin d'aboutir à une meilleure compréhension de la cinétique de transition de phase sous pression. Enfin, l'influence de l'énergie de surface sur les barrières de transitions cinétiques permet d'envisager stabiliser de nombreux états métastables dans le matériau massif.

Le comportement original des nanomatériaux sous pression apparaît ainsi comme dominé par la contribution de l'énergie de surface qui devient un paramètre extrêmement important de quantifier. Toutefois, si le concept d'énergie de surface est pertinent pour décrire des particules libres, ce modèle devient délicat à généraliser pour des transitions de phase dans des nanomatériaux. En pratique, la chimie de surface ainsi que la stabilité de défauts intrinsèques jouent un rôle déterminant sur les propriétés de nanostructures à condition ambiante. Certaines études ont ainsi mis en avant la nécessité de tenir compte de paramètres tels que la nature des interfaces (solide/gaz, solide/solide, ...), l'état d'adsorption en surface ou d'écarts de stoechiométrie dans l'interprétation de nouvelles propriétés physico-chimiques aux échelles nanométriques. Ces considérations bien que reconnues au sein de la communauté des agrégats sont en revanche significativement moins discutées dans le cadre d'études hautes pressions.

Objectifs de ce travail

L'objectif de ce travail est de clarifier l'effet de l'énergie de surface sur les stabilités structurales de nanomatériaux sous pression. Si l'énergie de surface peut être confondue avec un effet de taille, il se trouve que "l'état de surface" tel que la présence de défauts ou la chimie de surface conduit à considérer une énergie d'interface afin de prendre en compte des contributions supplémentaires dans l'analyse thermodynamique.

Bien que de nombreux auteurs aient proposé différentes approches permettant d'englober les observations expérimentales au sein d'une théorie unique, une large disparité de résultats subsiste et complique significativement cette tâche. La mise en place d'un modèle thermodynamique pertinent nécessite de se baser sur des données fiables et reproductibles. Les conditions requises passent ainsi par une bonne maîtrise de la synthèse des nanostructures, de leurs caractérisations ainsi que des compétences en hautes pressions. En ce sens l'étroite collaboration avec des équipes expertes dans la synthèse de nanoparticules (par voie chimique et physique) constitue une opportunité majeure.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la thématique de recherche sur les nano-oxydes sous pression, récemment initiée par Denis Machon au sein de l'équipe Conditions Extrêmes et Métastabilité. Peu avant mon arrivée, des résultats nouveaux obtenus par l'équipe sur l'oxyde de titane nanométrique sous pression ont conclu à une forte influence de la synthèse (à défaut d'une granulo-dépendance) sur l'apparition de propriétés originales dans ce nanomatériau. Nous nous sommes ainsi intéressés à différents oxydes métalliques nanométriques afin d'étendre ce raisonnement. Le choix de ce type de nanomatériau est notamment stimulé par leur caractère iono-covalent, qui les place entre un matériau ionique pour lequel la réduction en taille est attendue pour ne pas affecter de façon importante l'ordre cristallin et un matériau covalent pour lequel l'énergie des liaisons pendantes conduit à de nombreuses reconstructions, voire à l'apparition de phases amorphes. Fort des conclusions obtenues dans l'étude de TiO_2 , nous avons souhaité multiplier les méthodes de synthèse de nanoparticules pour un même matériau afin de faire varier l'état de surface et pouvoir évaluer son impact sur les transitions de phase.

Organisation du manuscrit

Nous présenterons dans un premier temps une revue de certains résultats significatifs sur la granulo-dépendance des chemins de transition sous pression dans différents composés et discuterons de la pertinence des modèles envisagés dans la littérature. Nous illustrerons au travers d'un exemple introductif (étude de TiO_2 nanométrique) la nécessité de prendre en compte l'état de surface avant d'attribuer l'apparition de nouvelles propriétés à un simple effet de taille. Suite à cette revue bibliographique nous présenterons les dispositifs expérimentaux (techniques de spectroscopies ainsi que les dispositifs hautes pressions) utilisés durant cette étude.

Nous aborderons ensuite les résultats expérimentaux obtenus durant ces travaux de thèse. Dans le chapitre 4 nous présenterons une étude sur des nanoparticules d' Y_2O_3 , matériau pour lequel une amorphisation sous pression a récemment été rapportée pour des tailles de cristallites inférieures à 20 nm. Les résultats obtenus sur deux échantillons provenant d'une voie de synthèse identique mais stockés sous des conditions distinctes nous ont permis d'identifier les paramètres critiques nécessaires pour observer une transition vers un état amorphe sous pression. Ces résultats seront discutés d'un point de vue thermodynamique en termes d'énergie d'interface, prenant en compte non seulement l'énergie de surface communément invoquée mais aussi la contribution de l'état de surface. Suite à ces résultats, nous présentons une étude prospective sur un autre nanomatériau appartenant à la famille des sesquioxydes de terre rare et dont la stabilité structurale à condition ambiante et haute pression est encore en débat. Dans le chapitre 5, nous traiterons de l'oxyde de zinc ZnO . Nous présenterons dans un premier les modifications du comportement sous pression à l'échelle nanométrique rapportée dans la littérature ainsi que les interprétations associées. La difficulté de limiter les défauts intrinsèques de ZnO à l'échelle nanométrique sera discutée. Nous présenterons alors l'étude sous haute pression de différents échantillons nanométriques de ZnO présentant une taille identique mais obtenus par des voies de synthèses différentes. Ce protocole nous permettra ainsi d'isoler une influence de l'état de surface sur le polymorphisme sous pression de ce matériau. Pour ce faire, une attention toute particulière

1. Introduction

sera portée sur la caractérisation des défauts des différents échantillons. L'influence de l'énergie d'interface sur le polymorphisme haute pression sera notamment discutée d'un point thermodynamique suivant un formalisme de Gibbs.

Enfin, le chapitre 6 sera consacré à tenter d'établir un modèle thermodynamique permettant de rendre compte des conclusions obtenues précédemment sur ZnO. Nous discuterons dans un premier temps de la pertinence d'une description de la granulo-dépendance de la pression de transition dans le cadre de la théorie de Landau et montrerons les limites de ce modèle. Nous proposerons ainsi une extension de cette approche vers un modèle plus réaliste dit de Ginzburg Landau prenant en compte les perturbations induites par des termes de couplages tels que l'interaction entre nanoparticules, la densité de défauts, etc. Cette approche apporte une aide à la compréhension des différentes incohérences de la littérature et permet de suggérer un protocole expérimental permettant d'obtenir des résultats fiables et pertinents lors de l'étude de nanoparticules sous pression.

Chapitre 2

Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

Sommaire

2.1	Introduction	6
2.2	Rappels thermodynamiques et cinétiques	7
2.3	Revue du comportement sous pression de différents nanomatériaux	11
2.4	Estimations de l'énergie de surface et discussions	14
2.5	TiO ₂ nanométrique sous pression: introduction à l'énergie d'interface	19
2.5.1	TiO ₂ nanométrique, un amorphe sous pression dans la littérature	19
2.5.2	Absence d'amorphisation pour des nanoparticules de 6 nm.....	21
2.5.3	Influence de l'ajout de citrates durant la synthèse.....	23
2.5.4	Discussions	24
2.6	Conclusions	26
	Références du chapitre 2:	27

2. 1 Introduction

La connaissance de l'état thermodynamique repose avant tout sur l'utilisation de potentiels thermodynamiques, obtenus classiquement à partir de transformations de Legendre de l'énergie interne. Le choix des variables extensives et intensives qui caractérisent le système impose le potentiel à utiliser. Dans le cadre de notre étude, les variables que nous contrôlons expérimentalement sont la pression P et l'énergie de surface γ , le choix de l'enthalpie libre (communément désignée comme l'énergie libre de Gibbs) s'impose naturellement. Dans le cas des phases solides (dans un matériau massif), les paramètres expérimentaux les plus aisément contrôlables sont la pression appliquée et la température du

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

système. L'enthalpie libre G (communément désignée comme l'énergie libre de Gibbs) est la fonction d'état associée à ces variables. Dans le cadre de notre étude aux échelles nanométriques, la température sera généralement constante et les variables d'intérêts seront la pression et l'énergie de surface. Notons que dans le cas de nanocristaux, Perriat et al. utilisent préférentiellement le potentiel de Gouy ¹.

Il convient dès à présent de faire remarquer que d'un point de vue formel, les lois thermodynamiques ont été initialement formulées de façon phénoménologique et applicables uniquement pour des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire contenant un grand nombre de particules. Ainsi, de ce point de vue, les systèmes nanométriques (de type "nanogouttes" ou nanocristaux) de taille inférieure à 2-3 nm ne satisfont pas ce critère. De nombreux auteurs ont cependant montré que pour des tailles raisonnables (au-delà de quelques nanomètres), il était possible d'utiliser les arguments thermodynamiques relatifs à l'état massif pour décrire les transitions solides-solides dans des nanocristaux ². Compte tenu des tailles étudiées dans la suite du manuscrit nous nous placerons dans le cadre de la thermodynamique classique.

2.2 Rappels thermodynamiques et cinétiques

Energie de surface

La contribution de l'énergie de surface est très souvent invoquée pour appuyer l'apparition de propriétés originales dans les nanomatériaux vis-à-vis de leur homologue massif. Aux échelles nanométriques, il convient ainsi de modifier les expressions thermodynamiques associées aux matériaux micrométriques en tenant compte des termes relatifs à l'effet de surface. Dans le cas d'une compression isotherme, l'énergie de Gibbs dans un nanocristal est définie comme suit :

$$dG = VdP + \gamma dA, \quad (2.1)$$

où γ [$J.m^{-2}$] désigne l'énergie de surface. Notons que par souci de lisibilité dans la suite du texte, nous avons volontairement réduit le second terme de l'expression (2.1) à l'énergie de surface à défaut d'un terme de contrainte de surface f fréquemment rencontré dans la littérature. Le terme de contrainte de surface est défini dans une nanoparticule isotrope comme ³ :

$$f = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}, \quad (2.2)$$

et correspond au travail par unité de surface dû aux déformations élastiques induites par les interactions entre atomes de surface. Ce choix est discuté plus amplement par la suite. Le critère de stabilité d'une phase vis-à-vis d'une autre est exprimé par la relation simplifiée de Gibbs-Duhem $\Delta G \leq 0$, où ΔG désigne la différence d'énergie libre de Gibbs entre deux configurations du système étudié. Ainsi la contribution supplémentaire de l'énergie de surface à l'énergie de Gibbs suggère une modification du polymorphisme sous pression dans les nanomatériaux. La modification de la nature des phases atteintes à haute pression à l'échelle

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

nanométrique sera particulièrement illustrée dans l'étude introductive sur TiO_2 ainsi qu'au chapitre 3 sur l'oxyde d'yttrium.

Energie d'activation

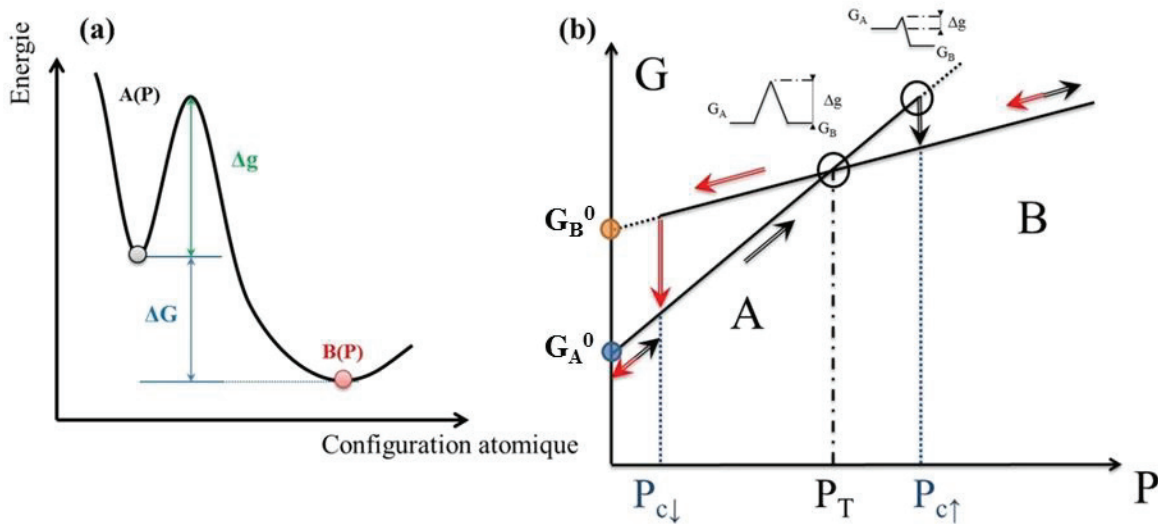


Figure 2.1: Représentation schématisée (a) en énergie de la phase mère (A) et de la phase fille (B) à une pression donnée P_1 supérieure à la pression de transition thermodynamique P_T . Bien que $\Delta G = G_B - G_A < 0$, la cinétique de la transformation est gouvernée par l'énergie d'activation Δg . (b) de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs lors de la compression (flèches noires) et de la décompression (flèches rouges). La pente de la courbe d'une phase donnée est directement proportionnelle au volume molaire V_m ⁴. L'extension des phases au-delà de la pression thermodynamique de transition (pour phase A : $P_T < P < P_{c\uparrow}$) traduit la présence d'énergies d'activation $\Delta g_{A \rightarrow B}$ et $\Delta g_{B \rightarrow A}$. Ces dernières conduisent à observer une hystérésis de la transition.

Bien que d'un point de vue thermodynamique, la condition nécessaire pour que la transformation de phase $1 \rightarrow 2$ se déroule soit $G_2 < G_1$, la cinétique de la transition est (entre autre) reliée à l'énergie d'activation comme illustré en figure 2.1. En effet, proche du point de transition lors d'une transition reconstructive (coexistence possible des deux phases), les atomes sont soumis à un potentiel pouvant présenter plusieurs puits séparés par une barrière d'énergie supérieure à kT . Afin de franchir cette barrière cinétique (passer d'un site à l'autre), nécessitant des ruptures de liaisons et diffusion des espèces atomiques, le système requiert ainsi une énergie d'activation Δg .

Il vient naturellement de cette définition que dans le cas d'un équilibre métastable, le temps de vie de la phase est associé à la hauteur de la barrière d'énergie Δg . En règle générale, la source d'énergie via laquelle un système métastable transite vers un état stable est l'énergie thermique kT . Ainsi pour des expériences à basses température, il est envisageable pour un matériau donné de faire persister le système dans une phase métastable sur une très longue période de temps (d'où un intérêt technologique évident. De ce fait, il est

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

important de se rappeler dans notre étude que ni la formation, l'existence ou la persistance d'une phase ne sont des critères suffisant pour conclure à un équilibre thermodynamique d'un système. On peut comprendre intuitivement de la figure 2.1.a que la présence d'une barrière d'énergie à la pression de transition (à température ambiante) impose que la transformation $A \rightarrow B$ aura généralement lieu à une pression P_c (dite pression critique) supérieure à la pression thermodynamique P_T (à laquelle $G_{BP} = G_{HP}$). En conséquence, la mesure d'une propriété physique sous pression pourra présenter un caractère d'hystérésis entre les pressions de transition à la compression et la décompression ².

Phénomènes de nucléation

Dans les matériaux cristallins "massifs" (\equiv micrométrique), la transformation lors de la compression s'initie à partir de défauts, ces derniers étant présent à l'équilibre thermodynamique même dans un cristal de haute qualité. Lors de la croissance d'une région transformée, des forces mécaniques génèrent de nouveaux défauts, lesquels à leur tour peuvent agir comme de nouveaux sites de nucléation. Les transitions reconstructives dans un cristal massif s'accompagnent ainsi communément d'une fracturation en de nombreux domaines de taille inférieure témoignant d'une nucléation dite hétérogène. Ce phénomène s'observe expérimentalement via microscopie électronique en transmission (MET) ou bien en diffraction de rayons X (DRX) par un brutal élargissement des pics de diffraction après la transition de phase (en raison des différentes orientations ou formes de domaines ainsi que les contraintes générées par ces derniers). Ainsi, la forte concentration ainsi que l'inhomogénéité des défauts (diminuant la barrière de transition) dans un cristal massif rendent l'étude de la cinétique de transformation solide-solide à ces échelles extrêmes complexes. En ce sens, il a été suggéré que l'étude de nanocristaux simplifierait l'analyse des mécanismes de transition. En effet, il a été avancé que dans un système de faible taille et sans défaut, la nucléation de la nouvelle phase s'opérerait de façon homogène dans le nanocristal ^{5,6}. De plus l'utilisation de milieux transmetteur lors d'études à hautes pression permettrait d'isoler chaque nanograins afin qu'ils ne s'affectent pas entre eux ainsi que de limiter les contraintes non hydrostatiques. Ce dernier point, bien que largement admis sera rediscuté en partie 3.2.3.

La transition cohérente de toute la nanoparticule sous-entend que la taille de cette dernière est inférieure à la taille critique du germe de nucléation de la nouvelle phase ⁵. Cette notion de taille critique illustre la compétition présente proche de P_T , de deux phénomènes opposés: la relaxation vers la phase de plus faible énergie ($G_{HP} < G_{BP}$) et le coût en énergie dû à la création de l'interface entre la phase fille (germe) et la phase mère. Ce raisonnement a été largement introduit par Gibbs ⁷ et développé par la suite pour s'inscrire dans ce que l'on a coutume de nommer "la théorie classique de la nucléation" ^{8,9}. La compétition entre ces termes de surface et de volume conduit à définir une taille critique en dessous de laquelle le nucléus (obtenu lors de fluctuations de l'énergie libre autour de P_c) disparaît, et au-delà la croissance de ce dernier s'effectue. En considérant un germe de nucléation sphérique, la taille de germe critique d^* et la barrière d'énergie de nucléation ΔG^* (dans le cas d'une nucléation homogène) sont respectivement donnés par ¹⁰:

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

$$d^* = \frac{4\gamma}{dG_V - dG_S} \quad (2.3)$$

et
$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(dG_V - dG_S)^2}, \quad (2.4)$$

où γ représente la différence d'énergie de surface entre les deux phases et dG_V et dG_S désignent respectivement la diminution d'énergie libre par unité de volume due à l'augmentation de la densité à la transition et l'énergie de contraintes induites par l'interface.

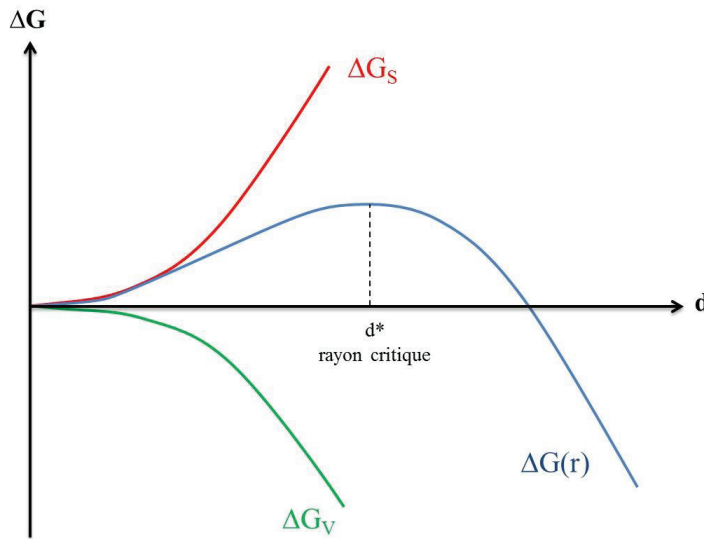


Figure 2.2: Représentation des contributions volumiques et surfaciques (respectivement) à l'énergie libre de Gibbs en fonction de la taille de germe de nucléation. On observe que lors d'une fluctuation, la taille de la nouvelle phase correspond à une valeur énergétique plus faible que le maximum, la fluctuation décroît au cours du temps et la phase redevient localement homogène. A contrario, lorsque la fluctuation conduit à une taille plus grande que d^* , on bascule dans le régime de croissance de la phase fille.

Notons que ce modèle de transition prédisant un déplacement cohérent de tous les atomes à travers le réseau cristallin ⁶ a par la suite été remis en cause par Jacobs et Alivisatos ¹¹ au profit d'une transition initiée par un nucléus unique localisé. A défaut de l'idée intuitive d'un nucleus de forme sphérique, il a été proposé ^{11,12} dans le cas de CdSe ou ZnO, que la nucléation du germe de structure NaCl (structure haute pression pour ces deux matériaux) découle d'un glissement des plans (001) l'un par rapport à l'autre. Nous rediscuterons de ces modèles ultérieurement.

Au-delà des nouvelles phases accessibles sous pression, un phénomène extrêmement instructif apparaît dans le cas de nanostructure à savoir une modification de la pression de transition en fonction de la taille de nanoparticules. Il a en effet largement été montré dans la littérature que dans divers nanomatériaux, la pression de transition observée pouvait être

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

supérieure, inférieure ou similaire à la pression de transition observée dans un matériau massif.

2.3 Revue du comportement sous pression de différents nanomatériaux

Les travaux de Tolbert et Alivisatos sur le semi-conducteur CdSe^{2,13} constituent probablement l'un des apports les plus significatifs à l'influence de la taille sur la pression de transition. D'un point de vue structural, la transition sous pression de nanocristaux de CdSe est identique à celle observée dans le cas de monocristaux, à savoir une transition entre la structure hexagonale wurtzite vers la structure haute pression de type NaCl. En revanche pour des tailles de nanocristaux inférieures à 10 nm une forte augmentation de la pression de transition $P_T(D)$ inversement proportionnelle à la taille (D) est rapportée vis-à-vis de son homologue massif ($P_{T\infty} \sim 2\text{-}3$ GPa). Nous détaillerons davantage les mécanismes sous-jacents en partie 2.4 mais précisons dès à présent que l'augmentation rapportée est principalement attribuée au fait que l'énergie de surface de la structure NaCl haute pression soit supérieure à celle de la structure wurtzite en raison du changement d'aspect prononcé (fortement relié au chemin de transition) de la nanoparticule sous pression. Dans ce qui suit nous présenterons certains résultats de la littérature obtenus dans divers nanomatériaux et rapportant une modification des barrières de transition sous pression vis-à-vis de leurs homologues massifs.

$P_T(D) > P_{T\infty}$

Une augmentation de la pression de transition à l'échelle nanométrique a de même été rapportée dans les composés suivants : ZnO lors de la transition wurtzite (hexagonale) \rightarrow NaCl^{14,15}, dans la transition sphalérite (cubique) \rightarrow wurtzite de ZnS^{16,17}, dans CdS lors de la transition zinc-blende (cubique) \rightarrow NaCl¹⁸, etc. L'analyse de ZnO sera plus exhaustivement traitée durant le chapitre 5. Les arguments développés dans les études citées précédemment afin de rendre compte de l'extension de stabilité de la structure initiale au-delà de $P_{T\infty}$ (dans un cristal massif) rejoignent de façon systématique les conclusions de Tolbert et Alivisatos² et incriminent le rôle déterminant joué par l'énergie de surface.

$P_T(D) < P_{T\infty}$

Une tendance opposée, à savoir une diminution de la pression de transition a néanmoins été rapportée pour plusieurs nanomatériaux. Parmi eux, nous pouvons notamment citer la transition wurtzite \rightarrow NaCl de AlN¹⁹ ainsi que la transition de la structure cubique de type fluorite vers une structure orthorhombique α -PbCl₂ pour CeO₂²⁰. Dans ce dernier composé, le comportement est attribuable selon les auteurs à un effondrement du volume à la transition plus important dans le cas de nanoparticules et conduisant à abaisser la barrière d'énergie de nucléation par rapport au matériau massif. Cette diminution de la pression de transition est cependant loin d'être unanimement admise et a récemment été remise en cause^{21,22}. Concernant le nitrure d'aluminium AlN, Z. Wang attribue en premier lieu la diminution de la

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

pression de transition à une expansion volumique (à conditions ambiante) à l'échelle nanométrique. Une augmentation de 0.8% du volume de la maille élémentaire vis-à-vis du matériau du matériau massif est en effet extrapolée des mesures de diffractions par rayons X. De plus, une diminution du coefficient de Poisson ²³ ainsi que du module de cisaillement est invoquée par les auteurs. Ce dernier argument est cependant à prendre avec précaution car il n'est évoqué que pour appuyer l'hypothèse d'une taille critique (15 nm) en deçà de laquelle une diminution de la pression de transition est observée pour tous les nanocristaux. De nombreux résultats contredisent cependant ce dernier point ^{2,18,24}

Le cas de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 est particulièrement intéressant. En effet, différents auteurs ²⁵ ont dans un premier temps conclu à une diminution de la pression de transition entre les phases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ("Maghémite") et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ("Hématite"). Les interprétations avancées sont relativement similaires à celles énoncées précédemment. Ce résultat a cependant été remis en question par la suite dans une étude de Clark ²⁶ montrant la tendance inverse à savoir une augmentation de la pression de transition lorsque la taille diminue. Le point clé de cette étude concerne l'erreur des précédents auteurs non pas sur l'appréciation de la pression de transition à l'échelle nanométriques mais bien sur l'estimation de la valeur de pression de transition du matériau massif. Il s'avère en effet que la structure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à l'échelle micrométrique présente de nombreuses lacunes pouvant être ordonnées ou désordonnées ainsi que partiellement occupées par des impuretés. La structure cristalline peut ainsi être relativement différente d'un échantillon à l'autre et dépendra fortement de l'histoire thermique de l'échantillon. Un recuit à basse température (140°C) de la maghémite permet d'améliorer grandement la cristallinité de ce matériau. La compression à température ambiante de l'échantillon recuit conduit à une importante diminution de la pression de transition ($P_T \sim 24$ GPa) vis-à-vis de celle obtenue dans l'échantillon initial ($P_T \sim 32$ GPa). La pression de transition rapportée pour des nanoparticules de moins de 10 nm étant d'environ 27 GPa ^{25,26}, il semble bien qu'une augmentation et non une diminution de la pression de transition soit à envisager. Cette étude est extrêmement instructive car elle permet d'introduire la nécessité de prendre en compte les défauts structuraux à condition ambiante dans l'analyse de la transition de phase. Cette considération sera largement développée tout au cours du manuscrit.

Une autre illustration de l'influence de l'état de surface se retrouve dans l'étude de nanoparticules de ZrO_2 . En effet bien qu'une diminution de la pression de transition (monoclinique \rightarrow tétragonale) ait été interprétée ^{27,28} comme résultant d'une pression interne hydrostatique apparaissant à conditions ambiantes dans des cristallites de tailles suffisamment faibles, S. Shukla et al. ²⁹ ont plus récemment mis en avant la complexité d'une telle observation. Les auteurs ont ainsi montré que la stabilité structurale de la phase monoclinique était fortement influencée par l'état de surface de la nanoparticule. Parmi leurs différentes conclusions nous pouvons retenir que la présence d'anions tels qu' OH^- , CO_2^{3-} ou CH_3COO^- (fortement susceptibles d'être adsorbés lors de l'exposition à l'air) tendent à augmenter l'énergie d'interface et puisse induire des contraintes non hydrostatiques dans le réseau. Ces contraintes peuvent dès lors être interprétées comme induite par une pression de Laplace et

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

donc attribuées (à tort) à un effet de taille. De plus la passivation par d'autres oxydes tend à diminuer la surface des sites de nucléation et à réduire la diffusion des ions oxygènes altérant ainsi de façon conséquente la transition de phase.

$$P_T(\mathbf{D}) \sim P_T \propto$$

Enfin le dernier cas de figure rencontré contient les transitions pour lesquelles aucun effet de taille sur la pression de transition n'est observé. Les transitions rutile (tétragonal) \rightarrow fluorite (cubique) dans SnO_2 ³⁰ et bixbyite (cubique) \rightarrow corundum (hexagonale) dans In_2O_3 ³¹ ont été avancées comme présentant une telle caractéristique. Les auteurs, suivant des arguments similaires à ceux énoncés précédemment, concluent à une énergie de surface équivalente dans les structures basse et haute pression ainsi qu'à un effondrement de volume à la transition identique. Les résultats obtenus dans ces deux oxydes sont cependant à prendre avec une grande prudence. Tout d'abord, les deux transitions citées précédemment sont incomplètes (autant pour l'échantillon nanométrique que micrométrique) à la pression maximale atteinte. L'échantillon haute pression consiste alors en un mélange des phases basse et haute pressions. Sans visibilité sur l'intégralité de la transition, il est relativement discutable de conclure à des pressions de transitions équivalentes. Par ailleurs bien que les auteurs aient fait le choix d'attribuer la pression de transition à la pression pour laquelle la transition s'amorce, leurs estimations, à la vue des spectres mis à disposition, demeurent délicates à estimer et à interpréter. Signalons qu'en opposition à ces résultats, une augmentation de $P_T(\mathbf{D})$ dans SnO_2 a été rapportée précédemment ³², les auteurs attribuant le comportement observé précédemment à la présence de nombreux défauts introduit par la synthèse via broyage. Enfin une diminution de la pression de transition dans In_2O_3 à l'échelle nanométrique a très récemment été prédit théoriquement par X. B. Jiang ³³.

Comme nous venons de le voir brièvement, une large variété de matériaux a été rapportée dans la littérature comme présentant une forte granulo-dépendance de la pression de transition. La modification des frontières de transitions sous pression apparaît comme étant essentiellement influencée par la contribution de l'énergie de surface à l'énergie libre de Gibbs.

Nous proposons en Annexe II un calcul permettant d'obtenir la dépendance en pression et en taille de l'énergie de Gibbs. Le résultat est le suivant :

$$G_m = V_m \cdot P + \frac{3V_m \cdot \gamma_0}{r} + G_0, \quad (2.5)$$

Où V_m et G_m désignent respectivement le volume molaire et l'énergie libre de Gibbs molaire, G_0 est défini comme $G(P=0)$ à l'échelle micrométrique et γ_0 comme $\gamma(P=0)$. Nous proposons par ailleurs une illustration de cette expression permettant de se représenter l'influence de l'énergie de surface sur la transition de phase en figure 2.3

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

L'augmentation de la pression de transition observée dans de nombreux nanomatériaux semble ainsi pouvoir être essentiellement reliée au fait que la phase haute pression de haute densité (généralement avec une coordinence plus élevée) présente une énergie de surface supérieure à la phase initiale. La figure 2.3.b permet par ailleurs d'illustrer la possibilité d'explorer des états métastables (à l'échelle micrométrique) et donc d'atteindre de nouvelles structures par la combinaison des paramètres pressions et taille. Cet aspect sera illustré et davantage discuté dans l'étude suivante. Malgré tout, nous avons illustré (à travers les exemples de Fe_2O_3 et ZrO_2) qu'une large disparité d'observations et d'interprétations était parfois rapportée. Il nous apparaît ainsi indispensable de discuter brièvement de la pertinence des estimations de l'énergie de surface rapportées dans la littérature.

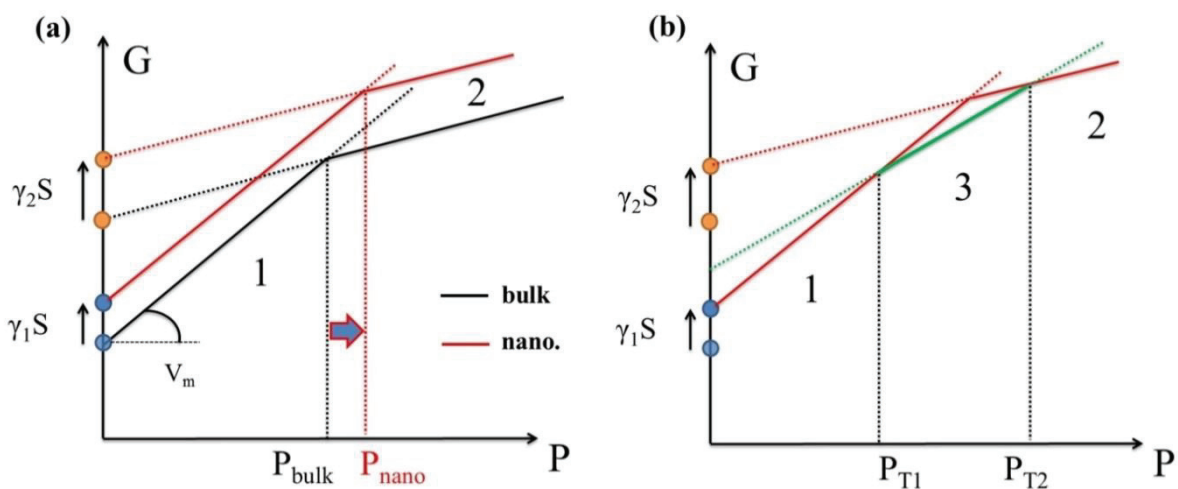


Figure 2.3: Représentation de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression (a) pour deux morphologies différentes du même composé : matériau massif (courbe noire) et nanoparticules (courbe rouge). La contribution de l'énergie de surface ($\gamma_2 > \gamma_1$ ici) conduit à une augmentation de la pression de transition dans les nanoparticules. (b) La contribution de l'énergie de surface induit la transition vers un état intermédiaire (noté 3), métastable dans un échantillon massif, à la pression P_{T1} ($G_3(P) < G_{1,2}(P)$ pour $P_{T1} < P < P_{T2}$). Cette phase transite vers la phase haute pression 2 à la pression P_{T2} .

2. 4 Estimations de l'énergie de surface et discussions

Bien que la forme exacte de l'énergie de surface γ soit déterminante, cette dernière n'est pas rigoureusement établie dans un solide. Dans un liquide, les atomes étant libres de se déplacer, la forme sphérique d'une goutte est naturellement adoptée par l'influence de la tension de surface. Cette tension impose une force uniforme sur toute la surface de la goutte et conduit à une compression en accord avec la loi de Laplace. La forme d'équilibre d'un solide en revanche n'est pas aussi triviale. L'expression la plus simpliste pour estimer la tension de surface d'un plan donné (dans un nanocristal facetté) est ¹⁸ :

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

$$\gamma_{hkl} = E_{coh} \left(\frac{N_S}{N_V} \right) \rho_S, \quad (2.6)$$

où E_{coh} désigne l'énergie de cohésion dans le volume, N_S et N_V sont respectivement le nombre de liaisons par atome en surface et dans le volume, et ρ_S désigne la densité d'atomes de surface.

L'énergie de surface de chaque plan de faible index doit être considérée séparément et la forme d'équilibre adoptée par le cristal correspond à celle pour laquelle les faces les plus exposées sont celles pour lesquelles l'énergie de surface est la plus faible. Le facettage qui en résulte (dans un nanocristal parfait et sans reconstruction de surface) est donné par la construction de Wulff. Cependant bien qu'une estimation puisse être obtenue théoriquement ou bien par des techniques de microscopie (effectuées sous ultra vide), la reconstruction de surface à l'air libre ou en présence de solvant (passivation, adsorptions, etc.) peut modifier profondément l'aspect de cette dernière et significativement compliquer toute estimation de l'énergie de surface. Notons de plus que le facettage d'une nanoparticule de taille supérieure à 5-7 nm est prédit comme énergétiquement défavorable et ce même sous des conditions d'ultra vide ³⁴.

A titre d'exemple nous avons rapportés dans le tableau 2.1 les énergies de surfaces des différentes faces cristalline obtenues par construction de Wulff pour les phases wurtzite et NaCl de ZnO (ce matériau sera étudié en partie 5). Il est intéressant d'observer que la transition entre ces formes d'équilibres conduit à $\gamma_{hp} - \gamma_{bp} < 0$ et conduisant donc à une diminution de la pression de transition (en désaccord avec les observations expérimentales). Comme précisé précédemment en partie 2.4 ceci n'est pas observé en raison de reconstructions de surface, de passivation ³⁵, d'impuretés, etc. Dans la suite de l'étude nous ferons ainsi l'approximation de nanoparticules sphériques pour nos échantillons.

Face cristalline	Energie de surface (J.m ⁻²)	Structure cristalline	Références
10 $\bar{1}$ 0	1.32	Wurtzite	³⁶
10 $\bar{2}$ 0	1.39	Wurtzite	³⁷
0001 - 000 $\bar{1}$	2.0	Wurtzite	⁶
100	1.16	NaCl	³⁸
110	2.0	NaCl	³⁹

Tableau 2.1 : *Energies de surfaces des différentes faces cristalline des structures wz et NaCl dans ZnO*

Une forme analytique de l'énergie de surface à pression ambiante peut être déduite expérimentalement à partir de l'évolution de la contraction du réseau en fonction de la taille

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

de nanocristallites. La variation relative du paramètre de maille est relié à l'énergie de surface γ par la formule suivante, dérivée de la loi de Laplace:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{2}{3} \frac{\gamma}{Br} \quad (2.7)$$

Cette relation est obtenue dans le cas d'un solide de forme sphérique en combinant la loi de Laplace (équation 2.8) et l'expression du module d'incompressibilité B (équation 2.9):

$$\Delta P dV = \gamma dA, \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{B} = -\frac{\Delta V}{V \Delta P}, \quad (2.9)$$

où V représente le volume atomique.

Via un affinement, il est ainsi possible de déterminer que l'énergie de surface varie en fonction de r suivant ¹³ :

$$\gamma = c_1 + \frac{c_2}{r^2}. \quad (2.10)$$

Le terme c_1 peut être représenté comme la tension de surface d'une surface plate hypothétique et demeure le seul terme non nul dans la limite de large taille d'agrégat. Le terme c_2 désigne quant à lui l'augmentation de l'énergie de surface induite par la courbure de l'agrégat. Cette méthode a en particulier été utilisée par Tolbert pour déterminer γ_{wz} dans CdSe nanométrique.

Il est cependant raisonnable de penser que ce résultat ne puisse être appliqué que dans une nanoparticule parfaitement isolée et est difficilement généralisable à d'autres matériaux. La nature de la granulo-dépendance du paramètre de maille est en particulier extrêmement délicate. Il a en effet été montré dans d'autres nanomatériaux (SrTiO_3 , BaTiO_3) ⁴⁰ que la variation non monotone du paramètre de maille (en fonction de la taille de particule) rapportée dans la littérature se révélait être un artefact et reflétait l'évolution du taux "d'impuretés" (présence d'hydroxyles pour SrTiO_3) dans la structure. Un contrôle de l'état d'absorption des nanoparticules conduit à l'absence de la granulo dépendance rapportée ⁴¹. Ces résultats illustrent parfaitement la nécessité d'envisager que l'apparition de nouvelles propriétés physique à l'échelle nanométriques puisse être influencée non pas par l'énergie de surface mais par la modification de l'état de surface en raison de la haute réactivité de surface à ces échelles ⁴². Cette réactivité provient essentiellement du fait que des nanoparticules de plus faible taille (et donc de plus haute énergie de surface) seront davantage enclin à adsorber de molécules ou ions environnants afin de diminuer leur énergie totale et devenir plus stables. Ces considérations seront plus amplement abordées au long du manuscrit.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

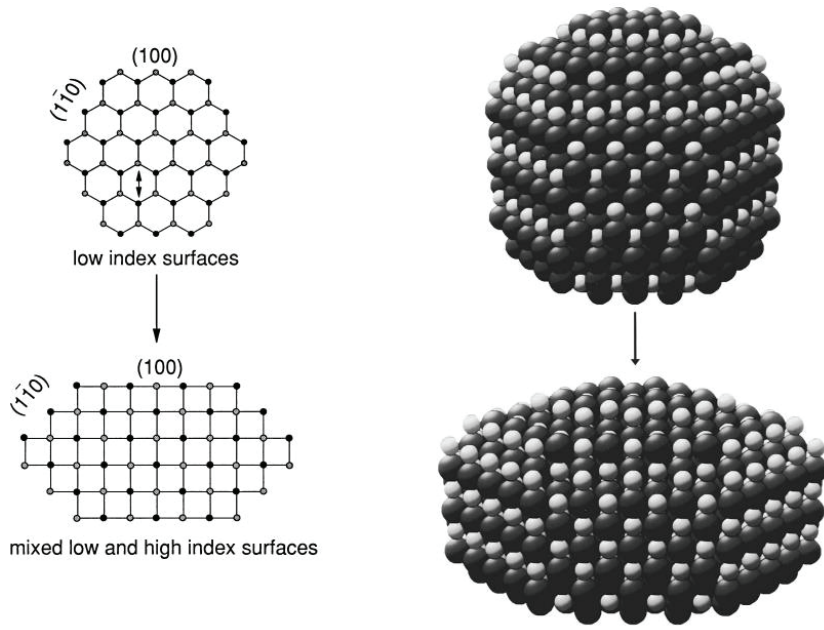


Figure 2.4: Modification d'aspect induite dans une nanoparticule de CdSe lors de la transition wurtzite \rightarrow NaCl. Cette transformation (forme sphérique \rightarrow prolate) aboutit à une structure NaCl présentant davantage de liaisons non saturées en surface (les atomes de la surface de haute énergie $(11\bar{0})$ dans la structure NaCl présentent deux liaisons pendantes par atome). La structure atteinte à haute pression possède une énergie de surface supérieure vis-à-vis de la structure initiale ².

Le dernier point à discuter se rapporte aux arguments permettant de comparer l'énergie de surface des phases basse et haute pressions. La transition wz-NaCl dans CdSe suppose que l'énergie de surface de la phase haute pression est supérieure à la phase initiale. Ce résultat est de prime abord surprenant compte tenu que la forme d'équilibre attendue pour une cristallite de structure NaCl conduit à une énergie de surface similaire voir inférieure à celle de la structure wurtzite ². Tolbert et Alivisatos attribuent cette augmentation à la modification d'aspect d'une nanoparticule à haute pression vis à vis de la forme d'équilibre attendue pour la structure NaCl. En effet sous réserve d'une transition homogène, le changement d'aspect de la maille élémentaire conduit naturellement (de par la connectivité des atomes) à une modification de l'aspect global de la nanocristallite (voir figure 2.4). Le chemin de transition ainsi proposé conduit à la création d'une structure NaCl hors équilibre, présentant davantage de liaisons non saturées (la coordination moyenne passant de 80% à 72%) contribuant ainsi à augmenter significativement l'énergie de surface de la structure haute pression vis-à-vis de la structure initiale ($\gamma_{hp} - \gamma_{bp} > 0$, où γ_{hp} et γ_{bp} désignent respectivement l'énergie de surface des phases haute et basse pression).

Ce mécanisme est extrêmement intéressant mais demeure en général relativement compliqué à mettre en évidence expérimentalement. Par ailleurs il est très fortement probable que la passivation (volontaire ou incontrôlée) de la nanoparticule complique fortement les interprétations avancées précédemment. Le recours aux simulations numériques ⁴³⁻⁴⁶ est largement utilisé mais nécessite certaines prudenances quant aux hypothèses imposées (absence de défauts, facettage d'une nanoparticule isolée, etc). Enfin de nombreuses valeurs de

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

l'énergie de surface de la phase haute pression découlent de la comparaison des résultats expérimentaux avec les modèles thermodynamiques proposés dans la littérature ^{6,14}.

Suite aux travaux de Tolbert, de nombreux modèles ont été proposés afin d'englober tous les résultats expérimentaux au sein d'une théorie unique et pouvant rendre compte de la dépendance en taille de la pression de transition. Une synthèse des arguments généralement évoqués dans les études précédentes peut être retrouvée dans le modèle proposé par J. Z. Jiang ⁴⁷. Ce dernier propose ainsi que la pression de transition (pour une transition $1 \rightarrow 2$) d'un nanocristal dépende de 3 contributions :

- (1) De la différence entre les changements de volume à la transition pour un nanocristal et pour un cristal massif ($\Delta V(P_T) = V(1, P_T) - V(2, P_T)$) ;
- (2) De la différence d'énergie de surface entre les phases mises en jeu ;
- (3) De la différence d'énergie interne dans le cœur de la nanoparticule (estimé comme identique à l'énergie interne du cristal massif) entre les phases mises en jeu.

Typiquement, une augmentation de la pression de transition dans un nanocristal est classiquement attribuée une augmentation du terme (2), tandis qu'une diminution de la pression de transition est fréquemment explicitement reliée à une augmentation du terme (1). Concernant ce dernier cas, nous avons cependant montré précédemment que de nombreux résultats étaient à prendre avec beaucoup de précautions. Le calcul des différents termes est extrapolé des mesures de diffractions de rayons X et s'appuie de plus sur des valeurs de la littérature (notamment pour la ou les valeurs de l'énergie de surface). Nous rediscuterons des résultats obtenus par Jiang dans l'oxyde de zinc nanométrique au chapitre 5.

Les simulations numériques peuvent par ailleurs être riches en informations concernant la stabilité des polymorphes ainsi que sur la cinétique de la transition (nucléation, croissance, chemins de transition, ...) et les changements d'aspect en résultant ^{12,44,48}. Notons enfin que de nombreux auteurs ont plus récemment avancé des modèles prenant en compte les phénomènes de reconstructions de surface ^{49,50} en introduisant la contribution d'une énergie libre élastique (comprenant le terme de contraintes de surfaces f). Notons cependant que les reconstructions de surfaces mises en jeu ne sont encore une fois étudiées que dans le cas d'une nanoparticule isolée et ne tiennent pas compte d'une éventuelle passivation de la nanoparticule ⁵¹.

Cependant, tel que nous l'avons évoqué précédemment, différentes études ^{52,53} ont montré que les modifications de certaines propriétés physiques (contraintes, forme, ...) aux conditions ambiantes s'expliquaient non pas par l'influence de reconstructions de surface mais par l'état de surface (adsorption, défauts, etc). D'une façon générale la définition d'une énergie de surface unique (pour un matériau et une taille de cristallite donnée) est délicate car sous-entendrait une même contribution à l'énergie de Gibbs pour deux matériaux obtenus par des voies de synthèses différentes. La diversité de résultats obtenus dans la littérature ne conduit cependant pas dans ce sens.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

Premières conclusions

Les premières considérations développées précédemment ont permis d'introduire la contribution du paramètre taille (aux échelles nanométriques) sur les aspects cinétiques et énergétiques des transitions de phase. L'influence de la taille de grain sur le phénomène de nucléation et sur le changement d'aspect de la nanoparticule modifie de façon significative la contribution de l'énergie de surface (non négligeable à ces échelles) sur l'énergie de Gibbs. De ce qui précède, bien qu'une estimation de l'énergie de surface associée à un nanomatériau soit possible dans un cadre théorique, cette même estimation dans un cas réel est plus discutable. En effet bien que divers modèles prédisent une estimation de l'influence de l'énergie de surface au travers de l'exploitation de données expérimentales, de nombreuses contradictions demeurent dans la littérature.

Nous avons ainsi vu que certaines études semblent pointer l'influence de nombreux paramètres résultant de "l'histoire de synthèse" de l'échantillon ainsi que son environnement post-synthèse sur l'interprétation de certains phénomènes attribués comme granulo-dépendants. Nous invitons à ce titre le lecteur à se référer à la référence ⁵⁴ pour une description plus complète de certaines de ces études. Ces contradictions semblent remettre en cause le fait que les modifications des propriétés thermodynamiques des nanomatériaux soient purement induites par un effet de taille. En particulier la contribution de nombreux paramètres tels que la chimie de surface ou la présence de défauts intrinsèques sur le polymorphisme sous pression s'impose comme une piste à explorer. Bien que l'influence de l'état de surface sur la stabilité structurale de nanomatériaux soit largement admise dans la communauté des agrégats ^{54,55}, ces considérations sont significativement moins discutées dans les études sous haute pression.

Afin d'illustrer ces considérations, nous proposons de nous rapporter dans ce qui suit à une étude sous pression de TiO₂ nanométrique ⁵⁶. Cette étude a été effectuée au sein du groupe Conditions Extrêmes et Métastabilité peu avant mon arrivée et a permis de poser les bases de la problématique et de la méthodologie suivies dans ce manuscrit.

2.5 TiO₂ nanométrique sous pression: introduction à l'énergie d'interface

2.5.1 TiO₂ nanométrique, un amorphe sous pression dans la littérature

Une forte dépendance de la dimensionnalité ainsi que de la pression sur la stabilité de phase de TiO₂ a été observée dans la littérature (figure 2.5). En effet, à pression ambiante, la diminution de taille de particules en dessous de 50 nm conduit à une stabilisation de la structure anatase (tétraгонаle P4/mmm) au détriment de la structure rutile (tétraгонаle I4₁/amd) observée dans le matériau massif. Au-delà de cette dépendance en taille de la stabilité à pression ambiante, le polymorphisme sous pression est par ailleurs modifié. Ainsi, lorsque cette phase nanométrique est soumise à de hautes pressions, on assiste à la suppression de la transition ⁵⁷ vers la phase columbite (orthorhombique de symétrie Pbcn) observée dans une poudre micrométrique (vers 3-4 GPa. ⁵⁸. Finalement, au-delà de 18 GPa, la

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

transition de la structure anatase vers une phase monoclinique de type baddeleyite (monoclinique $P2_1/c$) est observée. Notons à ce titre que la pression de transition anatase-baddeleyite a été reportée comme fortement dépendante de la taille de nanocristallite ⁵⁹.

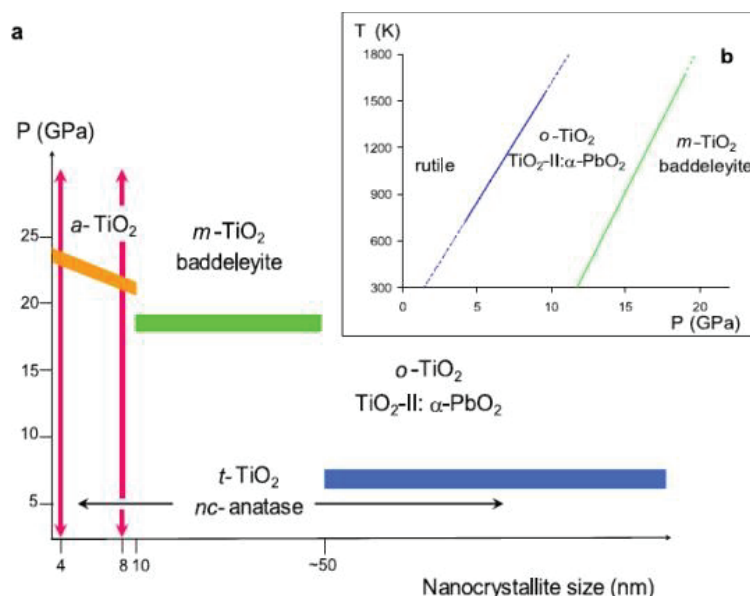


Figure 2.5: (a) Diagramme de phase Pression-Taille de TiO₂. En dessous d'une taille cristallite de 10 nm, la structure anatase transiterait vers un état amorphe. Pour des tailles comprises entre 10 et 50 nm, une transition entre la structure anatase et la structure cristalline baddeleyite est observée proche de 18 GPa. (b) Diagramme de phase Pression-Température pour un échantillon massif de TiO₂. A température ambiante, la structure rutile (stable à pression ambiante) transite vers 2-3 GPa vers une structure orthorhombique de type columbite puis vers la structure de type baddeleyite aux alentours de 11-12 GPa. D'après ⁶⁰.

Suite à la décompression, une stabilisation de la structure columbite est obtenue à conditions ambiantes. De façon surprenante, des études récentes ont rapporté une transition vers un état amorphe pour des nanoparticules de TiO₂ de dimensions inférieures ou égales à une taille critique estimée à 10 nm⁶⁰⁻⁶². Il s'agirait ainsi d'un phénomène d'amorphisation sous pression dépendante de la taille. De plus, les auteurs ont observé lors de la décompression la transition de l'état amorphe obtenu à haute pression vers un nouvel état amorphe. Ce phénomène, désigné par Wolf⁶³ par le terme polyamorphisme, a été reporté pour la première fois par Mishima en 1985⁶⁴ dans l'étude de la glace hexagonale. Le polyamorphisme sous pression consiste en une transition entre un état amorphe de faible densité (LDA : Low Density Amorphous) vers un état amorphe de haute densité (HDA) lors de la compression et s'accompagne de profondes modifications (des propriétés structurales, mécaniques, optiques, etc.⁶⁵) entre les matériaux amorphes. Cet état amorphe de faible densité est conservé lors du retour à condition ambiante. Ainsi, bien que TiO₂ soit reconnu comme étant un mauvais formateur de verre deux états amorphes distincts sont observés lors d'un cycle en pression pour une taille de cristallite inférieure à 10 nm.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

La dépendance univoque du chemin de transition sous pression en fonction de la taille de nanoparticules (via la contribution de la surface) a par la suite, largement été admise dans la littérature. Or comme nous allons le voir l'influence de la synthèse est un paramètre déterminant,

2.5.2 Absence d'amorphisation pour des nanoparticules de 6 nm

La collaboration avec l'équipe de Stéphane Danièle de l'Institut de Recherche sur la Catalyse a permis d'obtenir des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par une voie sol-gel originale ⁶⁶ et présentant une dispersion très faible en taille centrée autour de 6nm (caractérisée par TEM et DRX) et de forme sphérique.

Les spectres Raman et diffractogrammes obtenus lors de la compression de ces nanoparticules sont présentés en figure 2.6. Rappelons qu'à ce stade les nanoparticules étudiées présentent les mêmes caractéristiques physiques que les particules étudiées dans la littérature (taille inférieure à la taille critique de 10 nm) et s'amorphisant sous pression. Cependant à défaut d'une transition anatase \rightarrow amorphe, une transition vers la phase baddeleyite (confirmée par diffraction de rayons X) est observée entre 18 et 27 GPa. Notons tout de même un fond relativement important à haute pression témoignant d'une mise en désordre partielle de l'échantillon mais sans commune mesure avec le signal attendu pour une amorphisation totale de l'échantillon. La structure haute pression demeure stable jusqu'à 30 GPa, pression significativement supérieure à la pression de transition vers l'état amorphe rapportée par Swamy (~ 24 GPa). La décompression de l'échantillon conduit à une transformation vers la phase columbite. Finalement, le chemin de transition observé ici pour des nanoparticules de 6nm est similaire à celui de nanoparticules de 10 à 50 nm.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

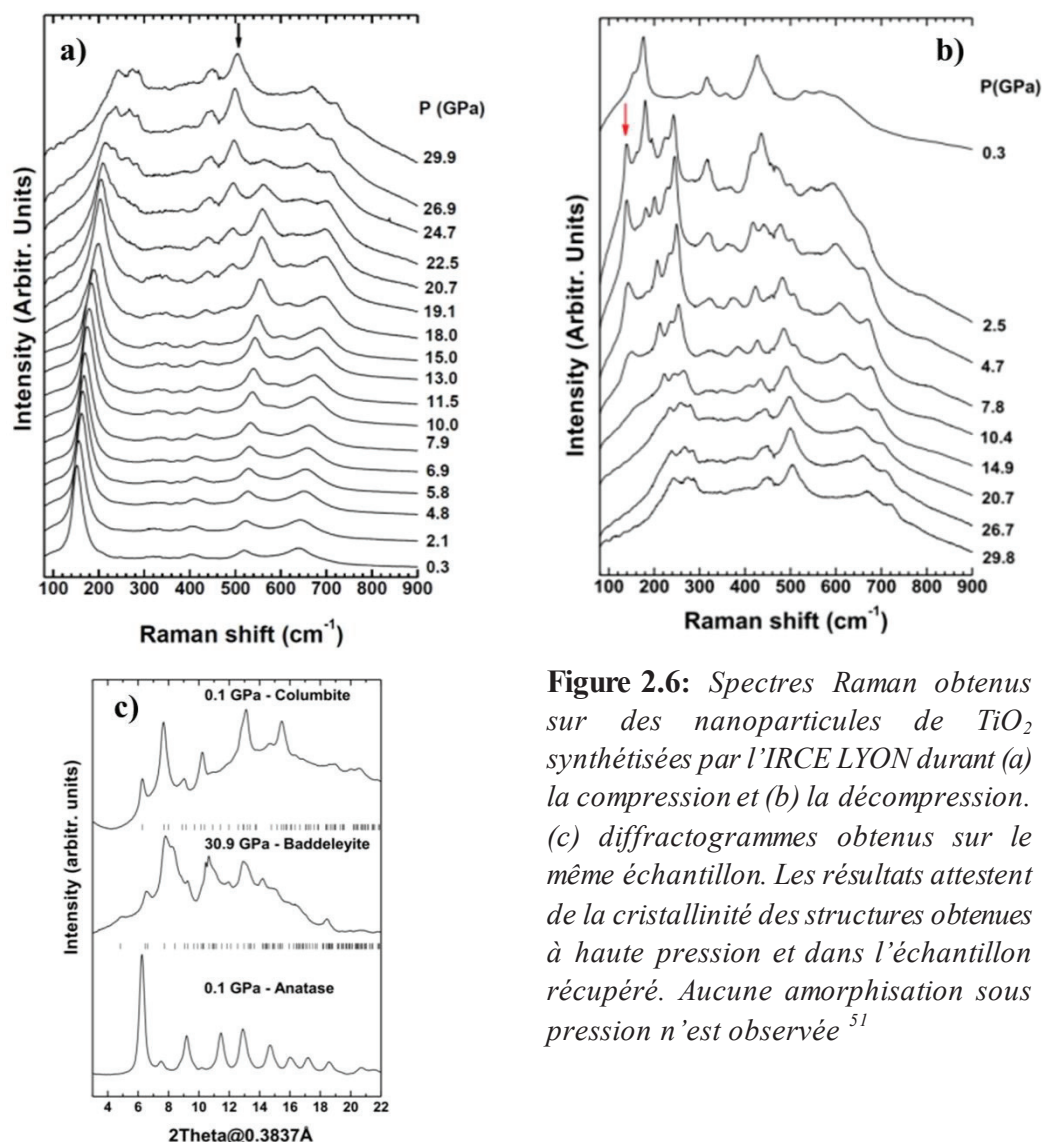


Figure 2.6: Spectres Raman obtenus sur des nanoparticules de TiO_2 synthétisées par l'IRCE LYON durant (a) la compression et (b) la décompression. (c) diffractogrammes obtenus sur le même échantillon. Les résultats attestent de la cristallinité des structures obtenues à haute pression et dans l'échantillon récupéré. Aucune amorphisation sous pression n'est observée⁵¹

Les résultats surprenants obtenus dans cette étude vont significativement à l'encontre du diagramme de phase (Pression-Taille) largement admis dans la littérature et semblent contredire la présence d'une taille critique (estimée à 10 nm) conduisant à une amorphisation sous pression. Aucun effet de taille n'est ainsi observé si ce n'est une augmentation de la pression de transition ainsi que l'absence de transition intermédiaire vers la phase $\alpha\text{-PbO}_2$. Le mécanisme d'amorphisation proposé dans la littérature suggère une propagation du désordre présent initialement à la surface de la nanoparticule^{67,68} vers le cœur de cette dernière lorsqu'elle soumise à de hautes pressions. Le désordre en surface peut non seulement provenir de phénomènes de reconstructions de surfaces mais peut aussi être induit par l'adsorption de "polluants" en surface⁵¹. L'étude de cette dernière hypothèse bien que peu envisagée est cependant primordiale.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

2.5.3 Influence de l'ajout de citrates durant la synthèse

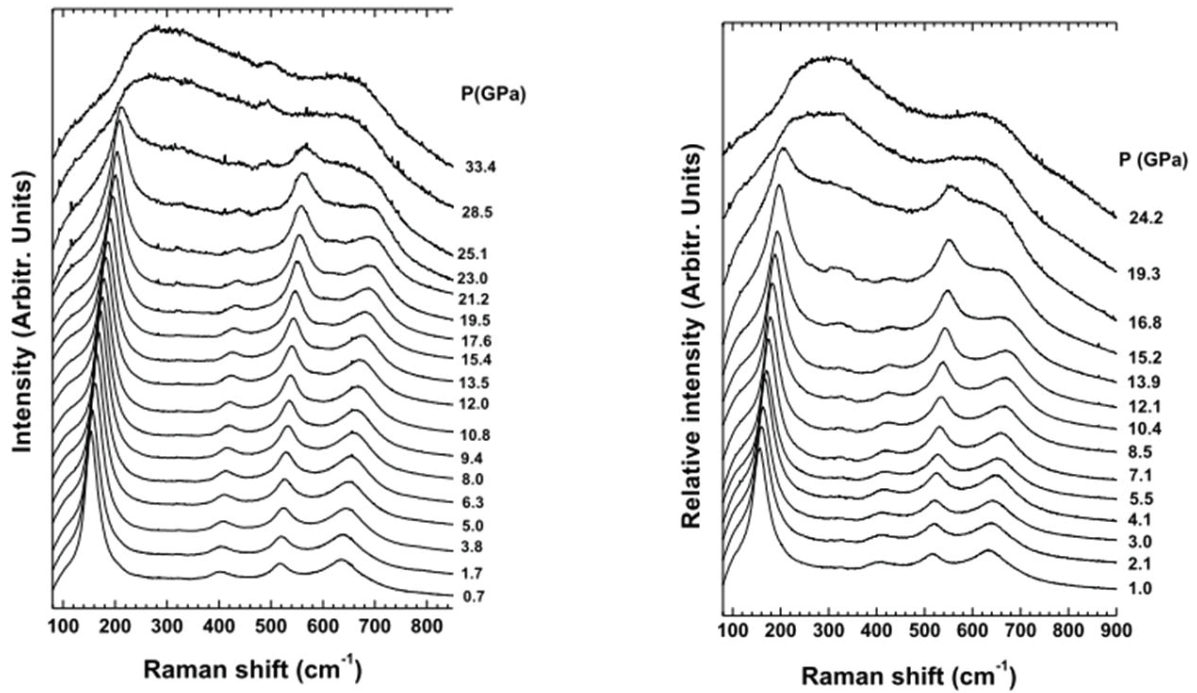


Figure 2.7: Spectres Raman obtenus dans les échantillons de 6 nm (a) $\text{TiO}_2@\text{cit}1$ et (b) $\text{TiO}_2@\text{cit}5$. Une transition sous pression vers un état amorphe de haute densité HDA1 est observée pour les deux échantillons. La pression de transition est fortement diminuée dans l'échantillon présentant le taux le plus important de fonctionnalisation. D'après réf. ⁵⁶

Nous avons précédemment évoqué le manque d'information récurrent dans la littérature quant à la synthèse et à la caractérisation de surface des nanoparticules avant compression. L'une des hypothèses envisagées fut la présence de citrates, molécules organiques ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) fréquemment utilisées dans les synthèses par voies chimiques. Afin de tester cette hypothèse, l'équipe a eu recours à des échantillons de TiO_2 synthétisés par l'IRCE et fonctionnalisés en surface par des citrates suivant la méthode en référence ⁶⁹. Nous présenterons ici les résultats obtenus sur des échantillons de tailles similaires pour lesquels 1% et 5% de citrates ont été introduits lors de la synthèse (notés respectivement $\text{TiO}_2@\text{cit}1$ et $\text{TiO}_2@\text{cit}5$). La figure 2.7 présente les spectres Raman obtenus durant la compression des échantillons $\text{TiO}_2@\text{cit}1$ et $\text{TiO}_2@\text{cit}5$. Dans les deux expériences, on peut clairement observer la transition vers un état amorphe à haute pression. On dénote cependant une pression de transition dans l'échantillon $\text{TiO}_2@\text{cit}5$ significativement inférieure ($P_T \sim 19$ GPa) à celle observée pour un taux de citrate de 1% ($P_T \sim 28.5$ GPa). L'amorphisation sous pression de ces deux échantillons constitue un résultat majeur car il permet clairement de mettre en évidence l'influence de chimie de surface sur l'évolution sous pression de TiO_2 nanométrique. Un ajout de seulement 1% de citrate suffit à orienter fortement le chemin de transition, à savoir l'apparition d'un état amorphe à défaut de la structure cristalline baddeleyite.

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

2.5.4 Discussions

Influence de l'état de surface

Afin de comprendre le rôle joué par les citrates, on peut s'inspirer des mécanismes observés sur l'amorphisation par irradiations de TiO_2 . Les travaux de Lumpkin ^{70,71} ont notamment montré que parmi les différents polymorphes de TiO_2 (anatase, rutile, brookite), la structure anatase était la plus favorable à un processus d'amorphisation au-delà d'une certaine concentration de défauts. Dans le cas qui nous intéresse, les défauts initiaux (à pression ambiante) sont introduits par la fonctionnalisation de la surface par les molécules de citrates. En effet, TiO_2 présentant un caractère ionique ⁷² élevé, un transfert de charge est susceptible de fortement modifier l'arrangement cristallin de la surface. Il semble par ailleurs pertinent de préciser que les molécules de citrate étant capable d'effectuer 3 liaisons avec les atomes de titane en surface, une fonctionnalisation de seulement 1% de citrates met en jeu environ 7% d'atomes de surfaces. Cette implication des atomes de surfaces s'élèvent même à 33% pour $\text{TiO}_2@\text{cit5}$ justifiant de l'amorphisation de cet échantillon à relativement basse pression. A ce titre, un élargissement croissant en fonction de la concentration en citrate est observé à conditions ambiantes dans les pics caractéristiques de l'anatase obtenus par spectroscopie Raman ⁵⁶ et DRX ⁶⁹.

Cette observation suggère une mise en désordre résultant de l'interaction avec les molécules de citrates en surface. Concernant l'extension des défauts de la surface vers le cœur, nous pouvons nous référer aux résultats obtenus par dynamique moléculaire par Lowther ^{67,68}. Lors de la compression ils observent une propagation des défauts initiés à la surface vers le cœur de la nanoparticule, la rendant équivalente à un système cœur coquille pour lequel le cœur présentant une haute cristallinité est entouré d'une coquille amorphe. Notons à ce titre que H. Cheng ⁷³ a récemment montré que la migration des défauts (notamment des lacunes d'oxygène) de la surface vers le volume est hautement favorable dans la structure anatase d'un point de vue énergétique. Il est important de noter que dans la littérature, le désordre initial identifié en surface résulte essentiellement de relaxations suite à la faible coordination des atomes de surfaces (induit une contraction des liaisons Ti-O) ⁷⁴. Finalement l'augmentation de défauts lors de la compression est soutenue par le caractère restructurant de la transition anatase-baddeleyite et conduit in-fine à une amorphisation de la nanoparticule à haute pression.

La figure 2.8 permet de résumer les résultats expérimentaux précédemment obtenus et constitue une extension du diagramme de phase Pression-Taille avancé par Swamy ⁶⁰. Deux résultats importants sont présentés. Tout d'abord, il a été montré que la présence de faible quantité de citrates adsorbés à la surface de TiO_2 frustrait la transition sous pression vers la phase cristalline baddeleyite et favorisait au contraire l'obtention d'un état amorphe. De plus, il a été montré que la pression de transition vers l'état amorphe est significativement abaissée lorsque le taux de citrates en surface augmente. Ainsi, selon ce raisonnement, la présence d'une taille critique (avancée dans la littérature) de particule de 10 nm pour l'amorphisation

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

sous pression de TiO_2 n'est exacte qu'à partir d'un certain taux de fonctionnalisation des nanoparticules.

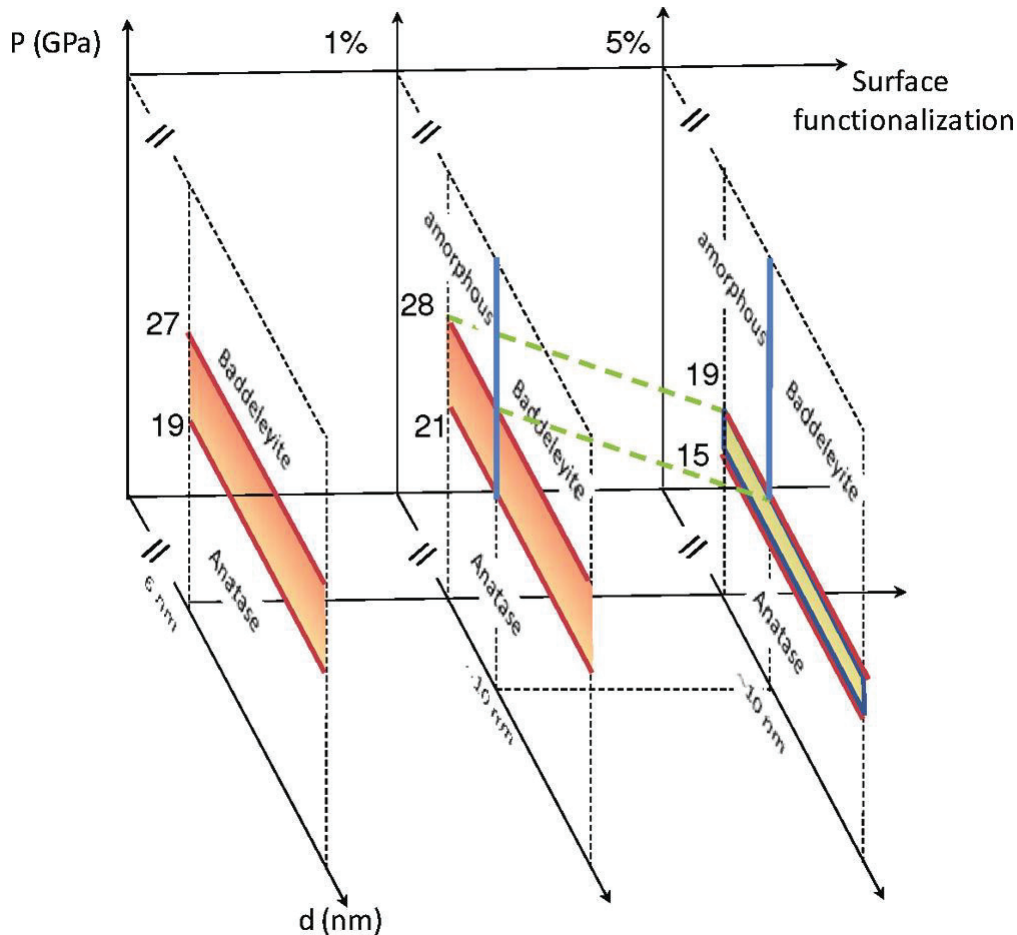


Figure 2.8 : Diagramme de phase Pression – Taille – Fonctionnalisation de TiO_2 nanométrique. Pour un taux de fonctionnalisation très faible, la structure anatase transite vers la structure Baddeleyite à haute pression et aucune amorphisation n'est observée (dans la limite de $d > 6\text{ nm}$). Dans le cas d'une fonctionnalisation de surface non négligeable, la densité de défauts créés tend à orienter la transition de la structure anatase vers un état amorphe en dessous d'une taille critique estimée à 10 nm. La pression de transition vers l'état amorphe diminue lorsque la densité de défauts augmente.

La conclusion de l'étude de Swamy⁶⁰ attribue la contribution de l'énergie de surface à l'énergie totale comme le facteur dominant (sur la cinétique) pour les différents chemins de transitions observés. Comme nous venons de le voir à travers ces résultats, la réalité semble plus complexe. En effet dans le cas d'une nanoparticule de 6 nm dont l'état de surface (cristallinité, fonctionnalisation) est bien contrôlée, aucune amorphisation n'est observée et le chemin de transition est identique à celui de particules de tailles 10-50 nm. En revanche dès

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

lors que la fonctionnalisation de la surface de nanoparticules de TiO_2 augmente, la présence de défauts initiés à la surface et se propageant vers le cœur sous pression conduisent à une amorphisation de la nanoparticule.

Finalement la diminution en taille de nanoparticules de TiO_2 constitue une condition nécessaire mais non suffisante pour observer une amorphisation et doit être couplée à la présence initiale de défauts supplémentaires ici introduits par la fonctionnalisation de citrates. Ces résultats sont extrêmement intéressants non seulement d'un point de vue théorique mais également pour des applications. Ainsi la combinaison des paramètres Pression – Taille – Défauts permet d'orienter le chemin de transition vers des nouveaux états métastables tout en influant sur les barrières énergétiques (P_T , hystérésie, ...) et en conservant le caractère nanométrique de la particule.

Polyamorphisme sous pression

Notons enfin qu'une autre étude effectuée au sein de l'équipe sur TiO_2 nanométrique a conduit à des résultats significatifs concernant le polyamorphisme (transition entre deux états amorphes) sous pression de TiO_2 ⁷⁵. L'étude par spectroscopie Raman de deux échantillons amorphes de TiO_2 nanométriques ($d \sim 6$ nm) conduit en effet à observer une différence de chemins de transitions (P_T et nature des phases amorphes) sous pression entre les deux échantillons et ce malgré une signature Raman identique à conditions ambiantes. L'apparition de nouvelles phases amorphes de haute densité est en particulier rapportée. L'étude du polyamorphisme n'étant pas développée dans la suite du manuscrit, nous ne détaillerons pas davantage les résultats obtenus dans cette étude.

Précisons malgré tout que cet exemple permet à nouveau d'illustrer qu'aux échelles nanométriques, la prise en compte de l'état de surface (lié à la synthèse de l'échantillon dans le cas présent) dans le bilan d'énergie permet ainsi d'atteindre via l'utilisation de la pression une variété d'états métastable plus riches que ce même matériau à l'état micrométrique.

2.6 Conclusions

Nous avons précédemment souligné que certains auteurs avaient mis en évidence une influence de l'état de surface sur diverses propriétés physico chimiques (contraintes, réactivité, diffusion, ...) de nanomatériaux. Parmi ces modifications de l'état de surface, nous pouvons citer : l'adsorption de diverses molécules ^{29,53,76} (OH^- , CO_2^{3-} , H_2O , ...), la présence de défauts, ou des écarts de stœchiométries ²⁶. Ces conclusions semblent ainsi fortement analogues aux observations discutées dans le cadre de l'étude sur TiO_2 nanométrique. Suite aux considérations développées à travers ce chapitre nous proposons ainsi de faire le distinguo entre l'énergie de surface et ce que nous qualifions d'énergie d'interface (intégrant l'énergie de surface et l'état de surface).

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

Si l'énergie de surface peut être purement confondue avec un effet de taille (prise en compte de l'énergie de surface dans le bilan énergétique), il se trouve que "l'état de surface" tel que la présence de défauts ou la chimie de surface conduit à parler d'énergie d'interface pour prendre en compte des contributions supplémentaires dans l'analyse thermodynamique. Les résultats obtenus sur TiO_2 indiquent que le contrôle de l'état de surface permet d'orienter les chemins de transitions sous pression et permet ainsi d'explorer de nouveaux paysages énergétiques. Ceci ouvre des perspectives extrêmement intéressantes en vue d'applications futures car offre la possibilité de synthétiser de nouvelles phases d'un matériau (et donc d'exalter ou d'atteindre de nouvelles propriétés physiques). Par ailleurs, d'un point de vue théorique, la confrontation des différents chemins de transitions observés expérimentalement aux modèles théoriques proposés, permettrait une meilleure compréhension de la thermodynamique aux échelles nanométriques. Les contradictions observées dans la littérature suggèrent que ces considérations ne se limitent pas à TiO_2 et méritent d'être étudiées pour d'autres nanomatériaux. L'identification de facteurs affectant de façon significative l'état de surface d'un nanomatériau n'est pas triviale et est attendue comme fortement dépendante des composés et échantillons. Notons en particulier que dans le cas de TiO_2 , l'ajout de seulement 1% de citrate conduit à une modification dramatique du comportement sous pression. Ceci justifie d'autant plus la nécessité de collaborer étroitement avec des spécialistes de l'élaboration (par voies chimiques et physiques) et la caractérisation de nanoparticules.

Références du chapitre 2:

1. Perriat, P., Niepce, J. C. & Caboche, G. Thermodynamic considerations of the grain size dependency of material properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **41**, 635–649 (1994).
2. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure. *J. Chem. Phys.* **102**, 4642–4656 (1995).
3. Herring, C., Müller, E. W., Gomer, R. & Stranski, I. N. The Use of Classical Macroscopic Concepts in Surface Energy Problems. in *Struct. Prop. Solid Surfaces* 5–73 (Gomer and Smith, 1953).
4. Jamieson, J. C. The phase behavior of simple compounds. *Phys. Earth Planet. Inter.* **3**, 201–203 (1970).
5. Herhold, A. B., Chen, C.-C., Johnson, C. S., Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. Structural transformations and metastability in semiconductor nanocrystals. *Phase Transitions* **68**, 1–25 (1999).
6. Brus, L. E., Harkless, J. A. W. & Stillinger, F. H. Theoretical Metastability of Semiconductor Crystallites in High-Pressure Phases, with Application to β -Tin Structure Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4834–4838 (1996).
7. Gibbs, J. W. *The collected works of J. W. Gibbs*,... (Green (New-York), 1928). at <<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k95192s>>
8. Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*. (Oxford University Press, 1946).
9. Anisimov, M. P. Nucleation: theory and experiment. *Russ. Chem. Rev.* **72**, 591 (2003).

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

10. Hearne, G. *et al.* Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A Raman spectroscopy study at high pressure. *Phys. Rev. B* **70**, (2004).
11. Jacobs, K. Activation Volumes for Solid-Solid Transformations in Nanocrystals. *Science* **293**, 1803–1806 (2001).
12. Bouffelfel, S. E. & Leoni, S. Competing intermediates in the pressure-induced wurtzite to rocksalt phase transition in ZnO. *Phys. Rev. B* **78**, 125204 (2008).
13. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals. *Science* **265**, 373–376 (1994).
14. Jiang, J. Z. *et al.* Structural stability in nanocrystalline ZnO. *EPL Eur. Lett.* **50**, 48 (2000).
15. Decremps, F. *et al.* Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4820 (2002).
16. Zhang, H., Huang, F., Gilbert, B. & Banfield, J. F. Molecular Dynamics Simulations, Thermodynamic Analysis, and Experimental Study of Phase Stability of Zinc Sulfide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **107**, 13051–13060 (2003).
17. Pan, Y. *et al.* An investigation on the pressure-induced phase transition of nanocrystalline ZnS. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 10487 (2002).
18. Haase, M. & Alivisatos, A. P. Arrested solid-solid phase transition in 4-nm-diameter cadmium sulfide nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **96**, 6756–6762 (1992).
19. Wang, Z. *et al.* Size-Induced Reduction of Transition Pressure and Enhancement of Bulk Modulus of AlN Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108**, 11506–11508 (2004).
20. Wang, Z. In situ x-ray diffraction study of the pressure-induced phase transformation in nanocrystalline CeO₂. *Phys. Rev. B* **64**, (2001).
21. Ge, M. Y. *et al.* Anomalous compressive behavior in CeO₂ nanocubes under high pressure. *New J. Phys.* **10**, 123016 (2008).
22. Dogra, S. *et al.* High pressure behavior of nano-crystalline CeO₂ up to 35 GPa: a Raman investigation. *High Press. Res.* **31**, 292–303 (2011).
23. Shen, T. d., Koch, C. c., Tsui, T. y. & Pharr, G. m. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu–Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *J. Mater. Res.* **10**, 2892–2896 (1995).
24. Liang, J. Y. *et al.* A novel synthesis route and phase transformation of ZnO nanoparticles modified by DDAB. *J. Cryst. Growth* **252**, 226–229 (2003).
25. Jiang, J. Z., Olsen, J. S., Gerward, L. & Mørup, S. Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -Fe₂O₃ nanocrystals. *EPL Eur. Lett.* **44**, 620 (1998).
26. Clark, S. M., Prilliman, S. G., Erdonmez, C. K. & Alivisatos, A. P. Size dependence of the pressure-induced γ to α structural phase transition in iron oxide nanocrystals. *Nanotechnology* **16**, 2813 (2005).
27. Winterer, M., Nitsche, R., Redfern, S. A. T., Schmahl, W. W. & Hahn, H. Phase stability in nanostructured and coarse grained zirconia at high pressures. *Nanostructured Mater.* **5**, 679–688 (1995).
28. Skandan, G., Hahn, H. & Parker, J. C. Nanostructured Y₂O₃: Synthesis and relation to microstructure and properties. *Scr. Met. Mater.* **25**, 2389–2393 (1991).
29. Shukla, S. & Seal, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *Int. Mater. Rev.* **50**, 45–64 (2005).
30. Jiang, J. ., Gerward, L. & Olsen, J. . Pressure induced phase transformation in nanocrystal SnO₂. *Scr. Mater.* **44**, 1983–1986 (2001).
31. Qi, J., Liu, J. F., He, Y., Chen, W. & Wang, C. Compression behavior and phase transition of cubic In₂O₃ nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **109**, 063520 (2011).
32. He, Y. *et al.* High-pressure behavior of SnO₂ nanocrystals. *Phys. Rev. B* **72**, 212102 (2005).
33. Jiang, X. B., Jiang, M. & Zhao, M. Thermodynamic understanding of phase transitions of In₂O₃ nanocrystals. *Chem. Phys. Lett.* **563**, 76–79 (2013).
34. Barnard, A. S. & Zapol, P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape. *J. Chem. Phys.* **121**, 4276 (2004).

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

35. Manna, L., Wang, Cingolani, R. & Alivisatos, A. P. First-Principles Modeling of Unpassivated and Surfactant-Passivated Bulk Facets of Wurtzite CdSe: A Model System for Studying the Anisotropic Growth of CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6183–6192 (2005).
36. Chiot, F., Feiden, P., Zamith, S., Labastie, P. & L'Hermite, J.-M. A novel experimental method for the measurement of the caloric curves of clusters. *J. Chem. Phys.* **129**, 164514 (2008).
37. Lee, S. *et al.* ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices Microstruct.* **43**, 330–339 (2008).
38. Raymand, D., van Duin, A. C. T., Baudin, M. & Hermansson, K. A reactive force field (ReaxFF) for zinc oxide. *Surf. Sci.* **602**, 1020–1031 (2008).
39. Guisbiers, G. & Buchaillot, L. Universal size/shape-dependent law for characteristic temperatures. *Phys. Lett.* **374**, 305–308 (2009).
40. Perrot Sipple, F. & Aymes, D. Maîtrise de la taille de nanograins d'oxydes de structure pérovskite pour applications électrocéramiques : synthèse par chimie douce et broyage par attrition = Size control of oxide nanoparticles of perovskite structure for electroceramic applications : synthesis by chimie-douce and grinding by attrition. at <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=198922>
41. Caboche, G., Chaput, F., Boilot, J. P. & Niepce, J. C. *Silic Indus* **58**, 103 (1993).
42. Zhang, H., Penn, R. L., Hamers, R. J. & Banfield, J. F. Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces of Nanocrystalline Particles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4656–4662 (1999).
43. Oliver, P. M., Watson, G. W., Kelsey, E. T. & Parker, S. C. Atomistic simulation of the surface structure of the TiO₂ polymorphs rutile and anatase. *J. Mater. Chem.* **7**, 563–568 (1997).
44. Grünwald, M., Rabani, E. & Dellago, C. Mechanisms of the Wurtzite to Rocksalt Transformation in CdSe Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).
45. Na, S.-H. & Park, C.-H. First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS : Implications for Nanostructure Formation. *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 867–872
46. Song, D.-P. *et al.* Molecular dynamics simulation study on surface structure and surface energy of anatase. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 075002 (2010).
47. Jiang, J. Z. Phase transformations in nanocrystals. *J. Mater. Sci.* **39**, 5103–5110 (2004).
48. Molepo, M. P. & Joubert, D. P. Computational study of the structural phases of ZnO. *Phys. Rev. B* **84**, (2011).
49. Jiang, Q., Li, J. C. & Zhao, M. Thermodynamic Consideration on Solid Transition of CdSe Nanocrystals Induced by Pressure. *J. Phys. Chem. B* **107**, 13769–13771 (2003).
50. Li, S., Wen, Z. & Jiang, Q. Pressure-induced phase transition of CdSe and ZnO nanocrystals. *Scr. Mater.* **59**, 526–529 (2008).
51. Wu, P.-J., Stetsko, Y. P., Tsuei, K.-D., Dronyak, R. & Liang, K. S. Size dependence of tetrahedral bond lengths in CdSe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161911 (2007).
52. Belin, T., Millot, N., Villieras, F., Bertrand, O. & Bellat, J. P. Structural Variations as a Function of Surface Adsorption in Nanostructured Particles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 5333–5340 (2004).
53. Zhang, H., Gilbert, B., Huang, F. & Banfield, J. F. Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. *Nature* **424**, 1025–1029 (2003).
54. Millot, N. Rôle des interfaces sur les propriétés des nanomatériaux. (2005). at <http://icb.u-bourgogne.fr/nano/manapi/millot/HDRmillot.pdf>
55. Ischenko, V. *et al.* Zinc Oxide Nanoparticles with Defects. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1945–1954 (2005).
56. Machon, D. *et al.* Interface Energy Impact on Phase Transitions: The Case of TiO₂ Nanoparticles. *J Phys Chem C* **115**, 22286–22291 (2011).
57. Swamy, V. *et al.* Compression behavior of nanocrystalline anatase TiO₂. *Solid State Commun.* **125**, 111–115 (2003).
58. Gerward, L. & Staun Olsen, J. Post-rutile high-pressure phases in TiO₂. *J. Appl. Crystallogr.* **30**, 259–264 (1997).
59. Swamy, V. *et al.* Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO₂. *Phys. Rev. B* **71**, (2005).
60. Swamy, V. *et al.* Size-Dependent Pressure-Induced Amorphization in Nanoscale TiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

61. Wang, Z. & Saxena, S. K. Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO_2). *Solid State Commun.* **118**, 75–78 (2001).
62. Flank, A.-M., Lagarde, P., Itié, J.-P., Polian, A. & Hearne, G. Pressure-induced amorphization and a possible polymorphism transition in nanosized TiO_2 : An x-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Rev. B* **77**, (2008).
63. Wolf, G. H. *et al.* in *High-Press. Res. Appl. Earth Planet. Sci.* (Syono, Y. & H. nghanani, M.) 503–517 (American Geophysical Union, 1992). at <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/GM067p0503/summary>
64. Mishima, O., Calvert, L. D. & Whalley, E. An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature* **314**, 76–78 (1985).
65. McMillan, P. F. Polyamorphic transformations in liquids and glasses. *J. Mater. Chem.* **14**, 1506–1512 (2004).
66. Goutailler, G., Guillard, C., Daniele, S. & Hubert-Pfalzgraf, L. G. Low temperature and aqueous sol–gel deposit of photocatalytic active nanoparticulate TiO_2 . *J. Mater. Chem.* **13**, 342–346 (2003).
67. Pischedda, V., Hearne, G., Dawe, A. & Lowther, J. Ultrastability and Enhanced Stiffness of ~6 nm TiO_2 Nanoanatase and Eventual Pressure-Induced Disorder on the Nanometer Scale. *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).
68. Lowther, J. E. A model for the behavior of an isolated TiO_2 nanoparticle under extreme conditions. *High Press. Res.* **26**, 131–135 (2006).
69. Mendez, V., Caps, V. & Daniele, S. Design of hybrid titania nanocrystallites as supports for gold catalysts. *Chem. Commun.* 3116–3118 (2009). doi:10.1039/B902606A
70. Lumpkin, G. R. *et al.* Experimental and atomistic modeling study of ion irradiation damage in thin crystals of the TiO_2 polymorphs. *Phys. Rev. B* **77**, 214201 (2008).
71. Lumpkin, G. R. *et al.* Ion irradiation of the TiO_2 polymorphs and cassiterite. *Am. Miner.* **95**, 192–195 (2009).
72. Guo, Y. Y., Kuo, C. K. & Nicholson, P. S. The ionicity of binary oxides and silicates. *Solid State Ionics* **123**, 225–231 (1999).
73. Cheng, H. & Selloni, A. Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO_2 and differences with rutile. *Phys. Rev. B* **79**, (2009).
74. Luca, V., Djajanti, S. & Howe, R. F. Structural and Electronic Properties of Sol–Gel Titanium Oxides Studied by X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10650–10657 (1998).
75. Machon, D. *et al.* Pressure-induced polymorphism in TiO_2 nanoparticles. *Phys. Rev. B* **82**, (2010).
76. Multani, M. S. Size and pressure driven phase transitions. *Condens. Matter News* **1**, 25 (1991).

2. Etat de l'art des transitions de phase sous pression dans les nanomatériaux

Chapitre 3

Techniques expérimentales

Sommaire

3.1	Techniques de caractérisation.....	33
3.1.1	La spectroscopie Raman.....	33
3.1.2	La diffraction de Rayons X.....	38
3.1.3	La spectroscopie Infra-Rouge	42
3.2	Dispositif générateur de pression	45
3.2.1	La cellule à enclume de diamants	45
3.2.2	Marqueur de pression.....	46
3.2.3	Milieu transmetteur et conditions de compression	46
Références du chapitre 3 :		48

Dans cette partie nous allons expliciter les principes physiques des différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail ainsi que leurs mises en œuvre expérimentales. Notons qu'une description des techniques de photoluminescence (dont les mesures ont été effectuées par nos collaborateurs) est donnée en Annexe 4. Cette étude est basée sur trois techniques de caractérisation, la spectroscopie Raman, la diffraction de rayons X et la spectroscopie Infra-Rouge. Chacune de ces sondes présente une longueur caractéristique qui lui est propre ainsi qu'une sensibilité chimique spécifique. Nous présenterons ainsi dans un premier temps un bref rappel de ces techniques expérimentales dans le but de présenter les principes généraux ainsi que le vocabulaire spécifique à chacune d'entre elles. Nous présenterons enfin dans une seconde partie, les dispositifs haute pression utilisés lors de ce travail.

3.1 Techniques de caractérisation

3.1.1 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman consiste en l'étude des transitions vibrationnelles d'un matériau à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Cette technique constitue l'une des méthodes optiques les plus largement utilisées dans les études sous pression. Ceci repose majoritairement sur le fait que l'utilisation de diamants soit particulièrement bien adaptée à cette technique de caractérisation. En effet, l'usage de diamants sélectionnés pour leur faible luminescence ne présente que deux zones interdites bien identifiées : la région spectrale correspondant au spectre Raman de premier ordre du diamant est situé autour de 1330 cm^{-1} et la zone Raman de second ordre entre 1900 et 2700 cm^{-1} . Un autre intérêt de l'usage de la spectroscopie Raman dans l'étude sous haute pression repose sur la possibilité de sonder la pression interne (via la fluorescence du rubis) du chargement avec le même montage. Il existe cependant certaines difficultés inhérentes à la spectroscopie Raman et pouvant limiter son utilisation. La première tient à la faiblesse des intensités des pics de diffusions Raman, en particulier vis-à-vis du pic de diffusion élastique (Rayleigh). L'une des conséquences tient en la difficulté technique d'obtenir le signal Raman à basse fréquence ($<100 \text{ cm}^{-1}$). De plus, la faiblesse du signal dans certains échantillons conduit à la nécessité d'utiliser une puissance laser importante pouvant conduire à la modification ou détérioration de l'échantillon.

Les principes

L'effet Raman repose sur le processus d'interaction inélastique entre une onde électromagnétique (photon) et les modes de vibrations du réseau (phonons). Dans les expériences de diffusion Raman, le champ électrique \vec{E} (laser incident) de la radiation monochromatique de fréquence ν_0 va induire dans le système étudié un moment dipolaire \vec{p} tel que : $\vec{p} = [\alpha]\vec{E}$ où $[\alpha]$ désigne un tenseur dit de polarisabilité. La polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Ainsi, dans le cas d'un solide (ou d'ensemble de molécule), la polarisabilité varie par rapport à l'orientation du champ électrique vis-à-vis de l'axe moléculaire et sera donc un tenseur d'ordre 3.

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

En tenant compte du caractère oscillant du champ électrique dans le temps, on obtient :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (3.1)$$

3. Techniques expérimentales

avec $\|\vec{E}_0\|$, l'amplitude du champ électrique. Par ailleurs, pour de faibles amplitudes de vibrations de la molécule, la polarisabilité peut être décrite en fonction des coordonnées normales de vibrations \vec{q} via un développement de Taylor au premier ordre :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=q_0} q \quad (3.2)$$

où α_0 est la polarisabilité à l'équilibre et q représente les vibrations de fréquences ν_R reliées aux phonons avec l'expression

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_R t). \quad (3.3)$$

On peut finalement réécrire le moment dipolaire induit par le champ électrique oscillant comme :

$$\vec{p} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=q_0} q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_R t) \quad (3.4)$$

$$\vec{p} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \right)_{q=q_0} q_0 \vec{E}_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_R)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_R)t)] \quad (3.5)$$

Le premier terme est associé à la diffusion (élastique) Rayleigh tandis que le second terme décrit la diffusion Raman (inélastique) et met en évidence deux fréquences de diffusion caractéristiques : $\nu - \nu_R$ (diffusion Stokes) et $\nu + \nu_R$ (diffusion anti-Stokes). Le photon diffusé dans le processus Raman ne possède pas la même énergie que le photon incident et conduira à la création (processus Stokes) ou annihilation (processus anti-Stokes) d'un phonon.

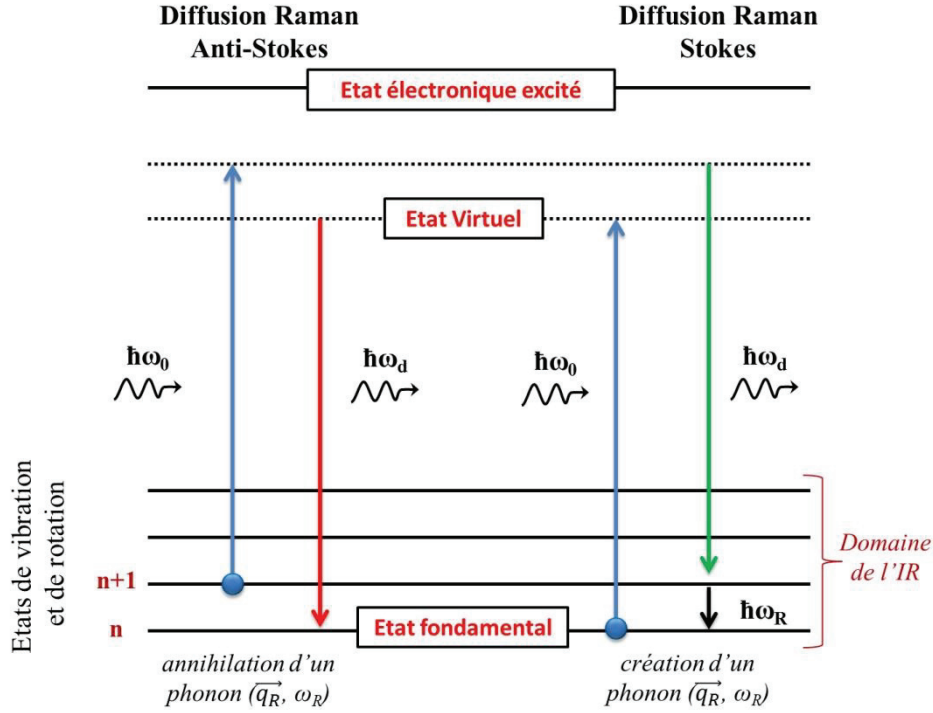


Figure 3.1: Représentation des diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes dans le cas d'un photon incident de fréquence ω_i donnant un phonon de fréquence ω_i et un photon de fréquence ω_d .

La figure 3.1 présente une représentation quantique de ces phénomènes. Rappelons que la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde impose les conditions suivantes:

$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k}_d \pm \hbar\vec{q}_R, \quad (3.6)$$

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_d \pm \hbar\omega_R, \quad (3.7)$$

où (\vec{k}_0, ω_0) , (\vec{k}_d, ω_d) et (\vec{q}_R, ω_R) se rapportent respectivement au photon incident, au photon diffusé et au phonon créé (ou annihilé). Dans une configuration de rétrodiffusion, seule la diffusion de phonons provenant du centre de la zone de Brillouin ($q \sim 0$) est permise.

La diffusion Raman constitue un processus inélastique de premier ordre peu efficace. De façon générale, l'intensité de la raie Rayleigh est environ 10^3 fois plus faible que celle de l'excitatrice tandis que l'intensité des raies Raman est inférieure à 10^{-6} fois cette intensité (hors processus de Raman résonnants).

Si l'on en revient à l'expression (3.5) il est important de noter que si la dérivée de la polarisabilité en fonction de la coordonnée normale de vibration est nulle, alors le signal Raman n'est pas observé. Ainsi, pour qu'un mode de vibration soit actif en Raman il est nécessaire qu'il induise une variation dans le temps de la polarisabilité, soit: $\frac{\partial[\alpha]}{\partial q} \neq 0$. Cette condition, communément désignée comme "règle de sélection Raman", étant gouvernée par la symétrie du cristal, l'activité Raman pourra ainsi être prédite via la théorie des groupes.

3. Techniques expérimentales

D'un point de vue pratique, il est intéressant de noter que l'expression (3.5) témoigne de la double sensibilité de la diffusion Raman vis-à-vis des propriétés mécanique (v_i) et électriques ($[\alpha]$) du matériau sondé. Il en résulte ainsi que 2 types de paramètres influenceront le profil des spectres :

- Les paramètres relevant d'un aspect "mécanique" tels que la masse atomique, la force des liaisons ou bien la géométrie du système (distances interatomiques ou substitution d'atomes) définiront la position de pics
- Les paramètres reliés au transfert de charge (structure de bande, caractère iono-covalent) moduleront l'intensité du signal.

Rappelons finalement que, bien que l'intensité du signal Raman soit reliée à la concentration de l'échantillon, il est nécessaire de garder à l'esprit que la polarisabilité est modifiée selon le type de liaison considérée. Aussi dans un mélange de phase, l'intensité relative des pics Raman ne peut être directement utilisée pour déterminer quantitativement le ratio des différentes phases présentes.

Nanomatériaux et matériaux désordonnés

Dans le cas d'un cristal infini et sans défauts, les modes normaux de vibration sont des ondes planes délocalisées dont la longueur de cohérence ne présente pas de limite. Le spectre Raman de premier ordre associé ne se compose que de modes de phonon localisés au centre de la zone de Brillouin $q \sim 0$ (en raison de la conservation du moment).

Dans le cas de nanocristaux en revanche, la symétrie de translation du réseau cristallin est brisée à la surface des grains réduisant significativement la longueur de cohérence des phonons mis en jeu dans le processus Raman. Un constat similaire apparaît pour des matériaux fortement désordonnés pour lesquels la longueur de cohérence est limitée par la présence d'impuretés ou par le désordre du réseau. Les phonons mis en jeu deviennent ainsi confinés spatialement. Ceci conduit généralement à un décalage ou un élargissement des bandes Ramans observés ainsi qu'à la participation de phonons au-delà du centre de la zone de Brillouin. Un autre effet possible consiste en l'activation de modes étant normalement interdits par symétrie. L'observation de ces derniers est ainsi fréquemment associée à la présence de distorsion importante du réseau cristallin ou à la présence d'impuretés¹. Le processus (inhérent aux matériaux désordonnés) dans lequel tous les modes de la zone de Brillouin participent au spectre de diffusion a été formulé par R. Shuker et R. W. Gammon² dans l'étude de verres et sera discutée en partie 5.6.2. Ce phénomène n'est a priori pas attendu à pression ambiante dans les nanocristaux de notre étude (sous réserve d'une densité de défauts raisonnable). En effet un calcul simple dans un nanocristal de 5 nm d'oxyde de zinc par exemple, conduit³ à un ratio $q/q_{ZB} \sim c/L \sim 0.02$, où q et q_{ZB} désignent respectivement le vecteur d'onde des phonons dans un cristal de dimension L et le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, c désigne un paramètre de maille de la structure hexagonale de type wurtzite de ZnO. Les modes restent ainsi très proches du point Γ de la zone de Brillouin.

Instrumentation de la spectroscopie Raman

L'instrumentation d'un spectromètre Raman se résume essentiellement en trois composants: une source de lumière monochromatique (laser), un système optique permettant de collecter la lumière diffusée par l'échantillon et enfin un spectromètre dispersif associé à un système de détection très sensible. La grande majorité des mesures Raman présentées dans la suite du manuscrit sont obtenues à l'ILM (Université Lyon 1) via un spectromètre Raman non commercial représenté en figure 3.2 et constitué comme suit.

La raie verte d'un laser Argon 514.53 nm refroidi par air était utilisée comme longueur d'onde excitatrice. La puissance laser généralement utilisée en sortie était de 15mW (ou inférieure via l'utilisation de filtres) et était contrôlée afin de ne pas observer d'échauffements dans l'échantillon. Ce dernier était disposé sur une platine de translation permettant un déplacement micro-métrique de l'échantillon suivant les axes XYZ. Les cellules à enclumes de diamant utilisées sont montées avec des diamants IIA de faible fluorescence.

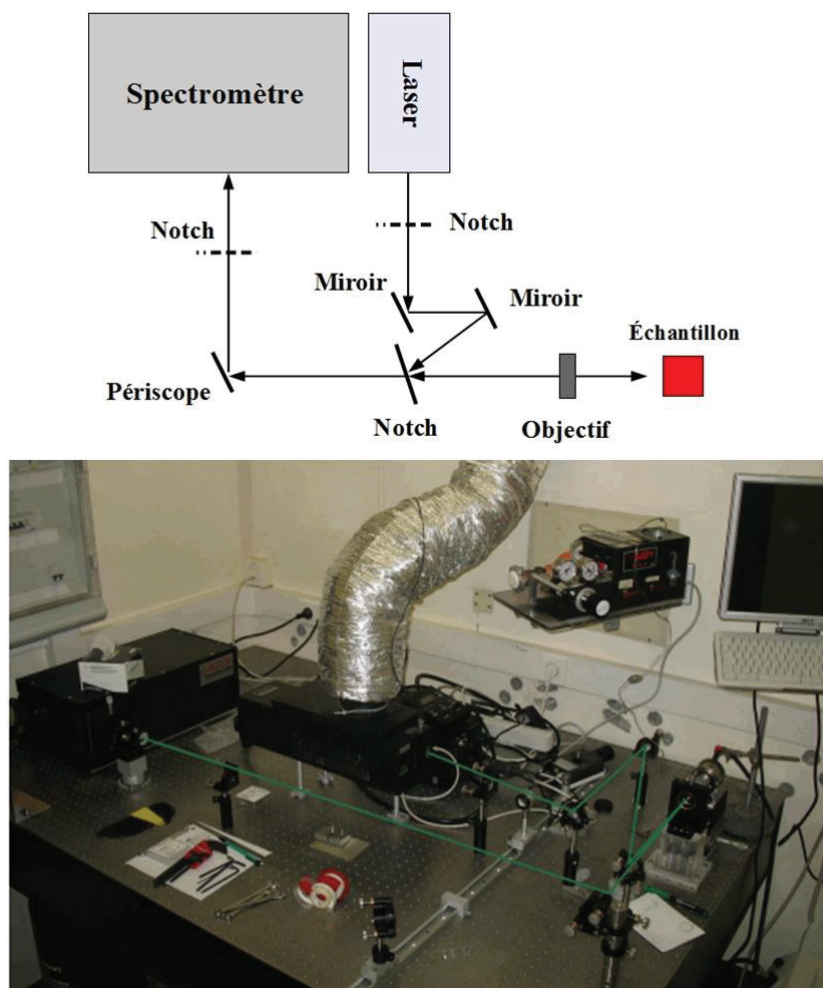


Figure 3.2 : (en haut) Schéma du montage pour une expérience de spectroscopie Raman. (en bas) Photo du dispositif expérimental

3. Techniques expérimentales

Un premier filtre interférentiel (filtre *Notch* Kaiser) est disposé en sortie du laser afin d'améliorer la résolution en énergie des photons. Le spectromètre Raman est configuré en géométrie de rétrodiffusion. Ce système offre notamment l'avantage de travailler sur des échantillons opaques. Un système de miroir est disposé afin de définir le trajet optique du laser. L'utilisation de miroirs à défauts de fibre optique (utilisés dans les spectromètres Raman commerciaux) permet à ce titre un gain conséquent de signal. La focalisation du faisceau sur l'échantillon est effectuée via l'utilisation d'un objectif Mitutoyo 50x, conduisant à une taille de faisceau au niveau de l'échantillon de l'ordre de 2µm. La lumière rétrodiffusée était collectée par cette même lentille. Il est disposé sur le trajet optique un second filtre Notch coupe-bande présentant un taux de rejet élevé dans une zone étroite de longueur d'onde, à savoir dans notre cas la raie Rayleigh rétrodiffusée. Un troisième filtre Notch peut être disposé en aval du périscope afin de filtrer les réflexions parasites. Finalement le signal est collecté par un spectrographe Acton 300i équipé d'une caméra CCD PIXIS de haute qualité.

L'enregistrement du signal est effectué par le logiciel *Winspec* tandis que les logiciels *Fityk* ou *Peakfit* ont été utilisés pour décomposer les spectres Raman expérimentaux obtenus. Après soustraction du bruit de fond les pics Raman sont simulés par des fonctions Lorentziennes.

3.1.2 La diffraction de Rayons X

Principes et appareillage

La diffraction de rayons X constitue (avec la spectroscopie Raman) l'une des méthodes in-situ les plus utilisées pour la caractériser la structure et la symétrie de matériaux à hautes pression. Les bases de la diffraction cristallines ont été posées par Max von Laue, suivi de William Henry et William Lawrence Bragg. D'un point de vue simple, lorsqu'un faisceau incident de rayons X est envoyé sur l'échantillon, les plans cristallins le composant agissent comme un réseau à trois dimensions, réfléchissant une partie (de 10^{-3} à 0.1 %) du rayonnement incident. L'observation de photons X diffractés n'est alors possible que lorsque les rayons réfléchis par les plans cristallins parallèles interfèrent de manière constructive ; conduisant ainsi à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta . \quad (3.8)$$

Dans cette relation, θ correspond à l'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport aux plans cristallins, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d désigne la distance inter-réticulaire entre deux plans d'indices de Miller (h,k,l) et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre les faisceaux incident et diffractés est donc 2θ . Notons que la réflexion de Bragg nécessite des longueurs d'ondes $\lambda \leq 2d$ (avec $d \sim$ quelques Å) justifiant ainsi le recours aux photons X.

Deux types d'études de diffraction de rayons-X sont envisageables, selon le type de faisceau incident et le mode de collecte du rayon diffracté : la diffraction en dispersion d'énergie et en dispersion angulaire. Dans le cadre de cette thèse, les expériences de diffraction ont seulement été menées en dispersion angulaire (la diffraction en dispersion d'énergie nécessitant généralement un rayonnement synchrotron). Dans le cas d'expérience en dispersion angulaire, le faisceau incident est monochromatique (λ fixée) et le détecteur étendu spatialement. L'échantillon reste alors fixe et le balayage en angle θ est effectué grâce aux mouvements de la source et du détecteur autour de l'échantillon. Dans le cas de monocristaux, les rayons diffractés conduisent à l'observation de taches de diffraction bien définies reliées aux valeurs discrètes de θ ou d_{hkl} . Dans le cas de poudres en revanche, les nombreuses orientations (distribution estimée comme continue) des petits cristaux conduisent à l'observation sur le détecteur d'anneaux concentriques centrés en $\theta=0$.

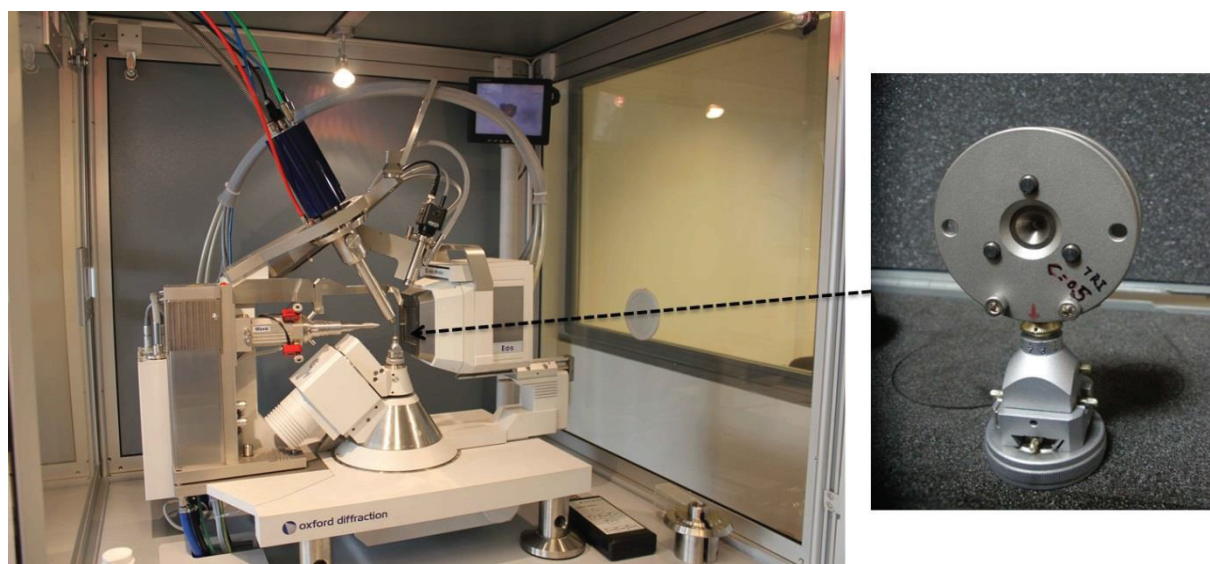


Figure 3.3: (à gauche) Diffractomètre Xcalibur (géométrie Debye-Scherrer). (à droite) Cellule à enclume de diamant de type Almax sur un support permettant de disposer la cellule sur le goniomètre quatre cercles du diffractomètre (désigné par la flèche).

Les mesures de diffractions de rayons X ont été effectuées au centre de diffractométrie Longchambon à l'université Lyon 1 sous la responsabilité de Erwann Jeanneau et Ruben Vera. La diffraction in situ sous haute pression a été effectuée sur un diffractomètre Xcalibur d'Oxford Diffraction en configuration Debye-Scherrer (voir figure 3.3). Ce dispositif est tout à fait adapté à l'utilisation de cellules haute pression (de type Letoullec dans cette étude), ces dernières pouvant être disposées sur un goniomètre quatre axes entre la source et le détecteur. L'échantillon dans la chambre de compression est ainsi irradié par le faisceau de rayons X (la taille du faisceau est d'environ $150\text{ }\mu\text{m}$) généré par une anode de Molybdène ($\lambda=0.7107\text{ }\text{\AA}$).

Le signal diffracté correspondant à des anneaux de diffraction est ensuite enregistré sur un détecteur CCD. Les images bidimensionnelles des diagrammes de poudre présentent

3. Techniques expérimentales

des cercles concentriques correspondant aux anneaux de Debye-Scherrer (figure 3.4). Ces profils de diffractions sont visualisés et transformés (après correction d'artefacts) en diagrammes de poudre standard (intensité en fonction de l'angle de diffraction) via l'utilisation du logiciel CrysAlis comme illustré en figure 3.4. La mesure de la pression a été obtenue par le suivi de la fluorescence (via l'utilisation du banc Raman décrit précédemment) d'un rubis inséré dans la chambre de compression.

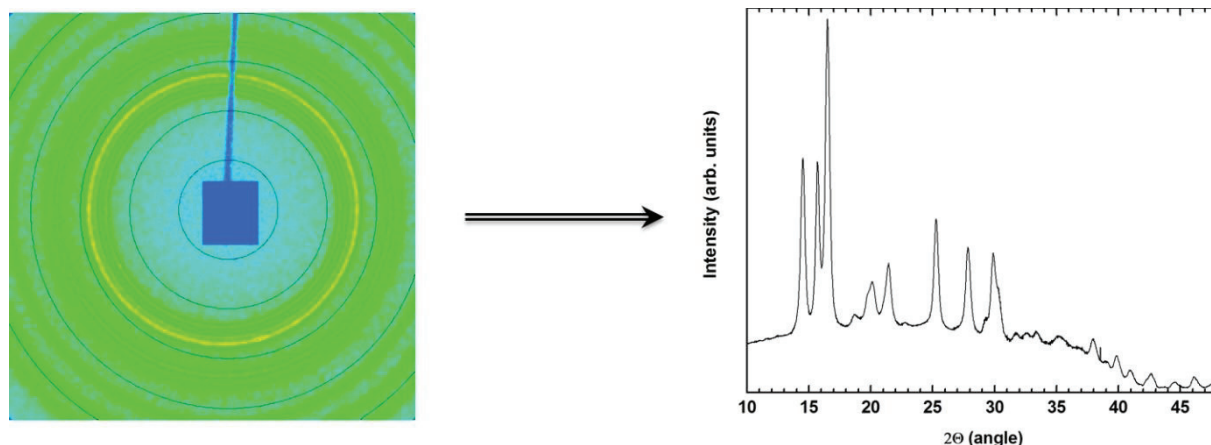


Figure 3.4: (à gauche) Image brute de la diffraction d'une poudre de ZnO à pression ambiante ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). (à droite) Diagramme de poudre standard de l'intensité en fonction de 2θ obtenu après intégration radiale par le programme CrysAlis.

Analyse des diffractogrammes de rayons X

L'analyse des pics de diffractions permet d'accéder à diverses caractéristiques du matériau étudié. La détermination de la position et de l'intensité des pics permet l'identification de la structure cristalline ainsi que le calcul de ses paramètres de maille moyennés sur tout le volume de l'échantillon illuminé par le faisceau. L'identification des phases présentes peut être effectuée par comparaison du diagramme expérimental à des diagrammes de références (bases ICCD, JCPDS, ...) ou bien en simulant les diffractogrammes de structures attendues pour un matériau donné. La simulation des profils de diffraction a été effectuée via le logiciel PowderCell.

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de manière cohérente (\equiv cristallites) à l'intérieur des grains. Dans le cas de nanocristallites, le réseau ne peut plus être approximé comme infini et l'on observe un élargissement des profils de diffraction. Cet élargissement est très fréquemment utilisé pour déterminer en première approximation la taille des cristallites via la méthode de Scherrer. Cependant, la variation locale des paramètres de maille tend à créer des microdéformations engendrant une dispersion des distances inter-réculaires autour d'une valeur moyenne⁴. L'effet de ces microdéformations se manifeste ainsi par une contribution supplémentaire à l'élargissement des pics de diffractions. La séparation de ces deux effets est accessible par la méthode de Williamson-Hall.

Diagramme de Williamson-Hall

Williamson et Hall ⁵ ont proposé une méthode permettant d'analyser l'élargissement des pics de Bragg en prenant en compte à la fois l'élargissement ΔL relié à la taille de cristallite, ainsi que celui induit par les micro-contraintes $\Delta \epsilon$. L'hypothèse principale revient à considérer que ces deux contributions varient de façon différente en fonction de l'angle de Bragg Θ . La largeur à mi-hauteur ΔL varie suivant la formule de Scherrer :

$$\Delta_L = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \Theta}, \quad (3.9)$$

avec

K : facteur de forme (typiquement ~ 0.9 lorsque la largeur est prise à mi-hauteur),

L : désigne la taille moyenne des cristallites (en Å),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident (en Å).

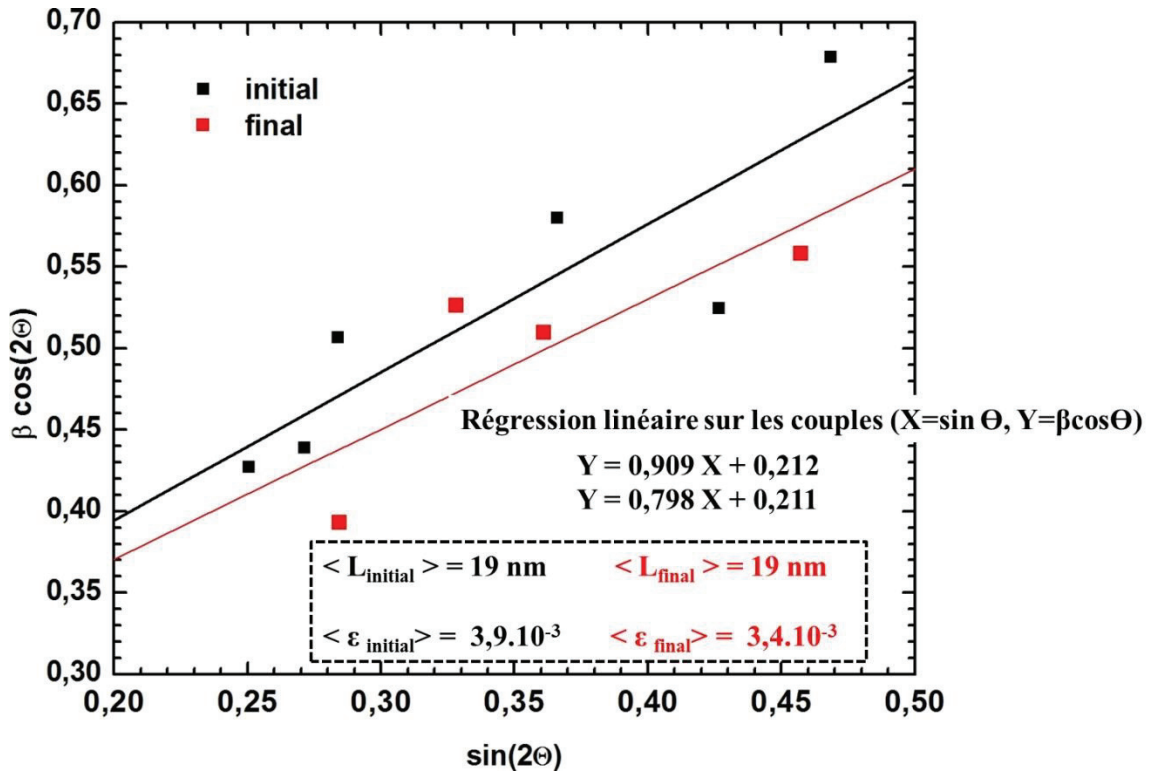


Figure 3.5: Diagramme de Williamson-Hall obtenu dans des nanoparticules de ZnO (synthétisées par voie solvo-thermale) avant et après un cycle en pression (désigné respectivement par initial et final). La taille moyenne des nano-cristallites ainsi que l'évaluation des micro-contraintes sont respectivement calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite obtenue par régression linéaire des couples $\{\sin(2\Theta), \beta \cdot \cos(2\Theta)\}$. Le terme β désigne l'élargissement des raies (simulés par des fonctions lorentziennes).

L'élargissement dû aux micro-contraintes varie quant à lui comme $\Delta_\epsilon = 4 \cdot \epsilon \cdot \tan \Theta$, où ϵ désigne la déformation du réseau cristallin. En faisant l'hypothèse que l'élargissement total

3. Techniques expérimentales

des pics de diffraction représente simplement la somme de ces deux contributions ($\beta = \Delta_L + \Delta_e$), on obtient alors :

$$\beta \cdot \cos \Theta = \frac{\lambda}{L} + 4\varepsilon \cdot \sin \Theta. \quad (3.10)$$

Ainsi en traçant $\beta \cdot \cos \Theta$ en fonction de $\sin \Theta$ pour les pics de diffractions observés, nous obtenons simplement le taux de micro-contraintes $\langle \varepsilon \rangle$ à partir de la pente de la droite ainsi que la taille moyenne de cristallite $\langle L \rangle$ à partir de l'ordonnée à l'origine. Afin d'illustrer cette méthode, nous présentons en figure 3.5, l'analyse de nanoparticules de ZnO obtenues par voie solvo-thermale (synthèse décrite en partie 5.3.2) avant et après avoir soumis ces nanoparticules à un cycle en pression jusqu'à 18 GPa. Aucune croissance des domaines n'est observée durant le cycle en pression et la taille moyenne est estimée à 19 nm.

3.1.3 La spectroscopie Infra-Rouge

Les principes

Le domaine infrarouge (IR) s'étend de 0.7 μm à 50 μm et est arbitrairement divisé en 3 zones : le proche IR (entre 14000 et 4000 cm^{-1}), le moyen IR (4000 à 400 cm^{-1}) et le lointain IR (400 à 10 cm^{-1}). Le domaine présentant le plus grand intérêt dans cette étude est l'infrarouge moyen (entre 400 et 4000 cm^{-1}), ce dernier correspondant au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques. Le principe de la spectroscopie IR d'absorption repose sur l'interaction entre le champ électrique oscillant du rayonnement incident et le moment dipolaire électrique oscillant de la molécule au cours de la vibration. La théorie classique du rayonnement électromagnétique stipule qu'un dipôle oscillant à une fréquence donnée est le siège d'une émission (ou absorption) d'un rayonnement de même fréquence. Dans le cas de la spectroscopie IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas suffisamment énergétique pour engendrer une transition vers un niveau électronique excité (fluorescence). De plus contrairement à la diffusion Raman, les transitions entre niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental n'induisent pas de niveau virtuel intermédiaire. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie d'un état vibrationnel de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et l'on enregistrera une diminution de l'intensité transmise. L'absorption IR est ainsi un processus inélastique à un photon avec transfert total de l'énergie. Le domaine d'infrarouge moyen (entre 400 et 4000 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie de vibration de la majorité des molécules organiques et inorganiques.

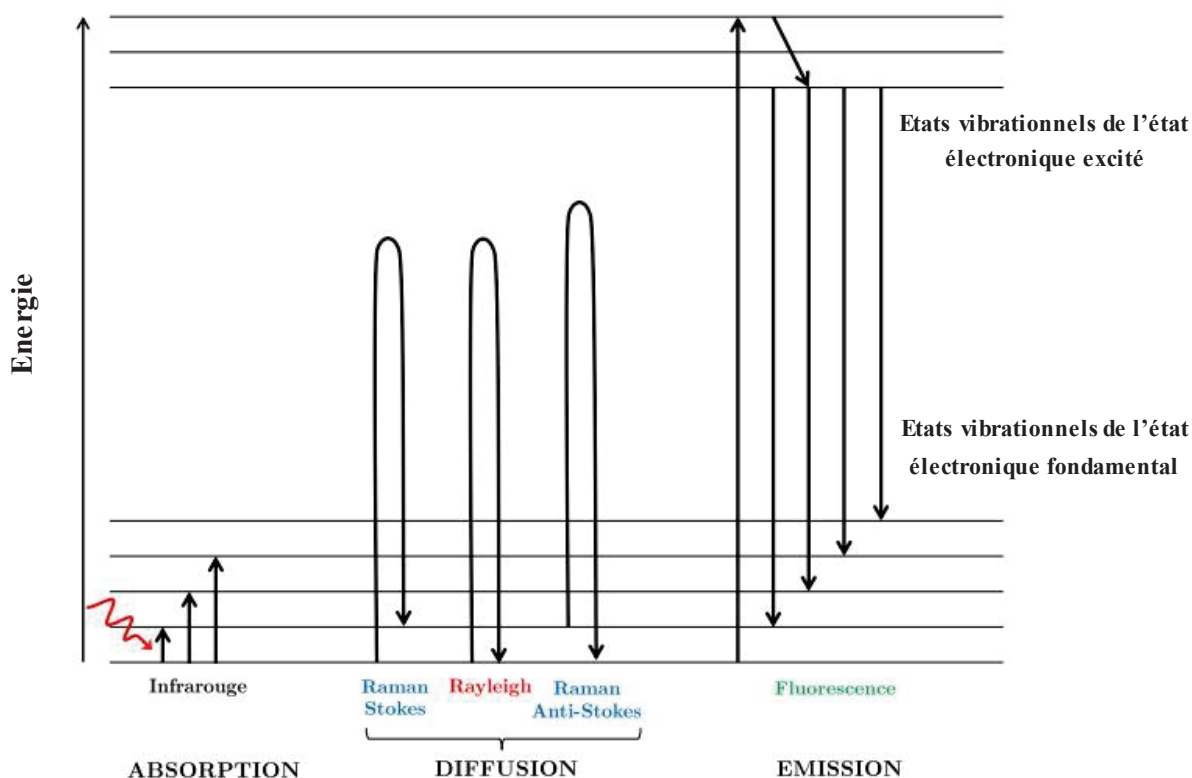


Figure 3.6: Représentation de l'excitation d'un état vibrationnel de l'état électronique fondamental au moyen de processus d'absorption IR, de diffusion Raman et de fluorescence (respectivement de gauche à droite)

Notons que de ce qui précède l'une des conditions nécessaires pour que la molécule absorbe un rayonnement de fréquence ν_k s'accompagne d'une variation du moment dipolaire totale $\vec{\mu}$. Ce dernier terme contient la contribution du moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_0$ ainsi que du moment dipolaire induit par la vibration. Le développement de $\vec{\mu}$ en série de Taylor en fonction des coordonnées normales de vibrations (dans l'hypothèse de faibles amplitudes de mouvement) Q_k donne :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \sum_{k=1}^{3N-6} \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right] Q_k. \quad (3.11)$$

Ainsi, l'absorption du rayonnement de fréquence ν_k impose que le coefficient $\left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right]$ soit non nul, c'est-à-dire qu'au moins l'une des composantes $\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_k}, \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_k}, \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_k}$ soit différente de zéro. L'activité des modes IR dépendra ainsi fortement de la symétrie de la molécule considérée. Contrairement à la spectroscopie Raman pour laquelle un mode de vibration est actif s'il entraîne une variation de la polarisabilité, un mode de vibration sera actif en spectroscopie IR s'il induit une variation du moment dipolaire au cours de l'oscillation.

3. Techniques expérimentales

Ces règles de sélection conduisent à une complémentarité des deux techniques basées sur les caractéristiques électroniques des vibrations. En effet, les vibrations mettant en jeu des liaisons fortement polaires (C-O, N-O, O-H) n'auront que peu d'influence sur la polarisation, conduisant ainsi à une faible diffusion Raman. De telles liaisons polaires résulteront en revanche à un important changement du moment dipolaire et produisent de fortes bandes d'absorption. La majorité des vibrations fondamentales des composés organiques se situe dans le moyen IR et se compose essentiellement des modes d'élongations ν (stretching) et de déformation δ (bending).

Applications

La spectroscopie IR constitue un outil majeur, notamment dans les divers secteurs de la chimie. Cette technique constitue un instrument de choix car elle présente une sensibilité à la surface plus importante que ne l'est la diffraction de rayons X ou la spectroscopie Raman. Parmi ses nombreuses utilisations, nous nous limiterons essentiellement dans la suite du manuscrit à sa faculté d'identifier des traces de composés organiques attribuées comme des polluants atmosphériques ou adsorbés durant la synthèse (CH_4 , N_2O , CO_3^{2-} , etc). Les spectres IR demeurant relativement complexes à analyser d'un point de vue quantitatif, les mesures présentées par la suite seront essentiellement abordées qualitativement. L'analyse d'un spectre IR (notamment pour les études d'adsorption de polluant en surface) passe par une analyse fonctionnelle reliée au fait que les molécules possédant en commun une certaine fonction organique présentent toutes au moins une bande absorption dans la même région. Les régions du spectre d'absorption propres à de nombreux groupes d'atomes caractéristiques de fonctions organiques sont bien identifiées et permettent une comparaison avec des spectres de références ⁶.

Appareillage et mesures

Les mesures d'absorption IR ont été effectuées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer 2000 mis à disposition par le Centre Commun de Microspectrométrie Optique (plateforme CECOMO) de l'université Lyon 1.

Les échantillons étudiés étant sous forme de poudre, nous avons eu recours à la méthode très utilisée de pastille KBr pour les analyser en IR. Cette méthode consiste à mélanger et broyer très finement 1 mg de la poudre à analyser avec 99 mg de KBr dans un mortier. Le mélange ainsi formé est par la suite compacté dans une presse hydraulique. La pastille ainsi obtenue est sortie de la presse et disposée sur un support adapté au spectromètre. Le KBr a la particularité d'être transparent sous haute pression, aussi aucun signal relatif au KBr (au-delà de 400 cm^{-1}) n'est observable dans les spectres IR, excepté une forte bande d'absorption vers 3500 cm^{-1} résultant de l'humidité absorbé par le KBr. Cette bande étant située hors du domaine d'énergie nous intéressant elle ne gêne en rien (sous réserve que la pastille soit correctement préparée) l'analyse de spectres.

3.2 Dispositif générateur de pression

3.2.1 La cellule à enclume de diamants

La cellule à enclumes de diamant (CED) repose sur un principe physique élémentaire : afin d'atteindre des pressions élevées, il est nécessaire d'appliquer une force importante sur une surface la plus réduite possible. Ce dispositif permet de recréer des hautes pressions statiques de l'ordre de plusieurs dizaines (voir quelques centaines de GPa). L'usage de diamants dans les cellules hautes pressions date de la fin des années 50 dans un montage de type "presse Bridgman". Ce choix de matériau se justifie non seulement de par ses caractéristiques de résistance exceptionnelle mais aussi en raison de sa transparence vis-à-vis de la plupart des radiations électromagnétiques (rayons X, visible, la plupart de la région infrarouge). Cette propriété permet ainsi d'effectuer des mesures de spectroscopie in-situ au travers des enclumes. Notons tout de même que lors d'une expérience de spectroscopie Raman sous pression, deux zones de fréquence sont inaccessibles en raison du signal propre aux diamants : autour de 1330 cm^{-1} et entre 1900 et 2700 cm^{-1} .

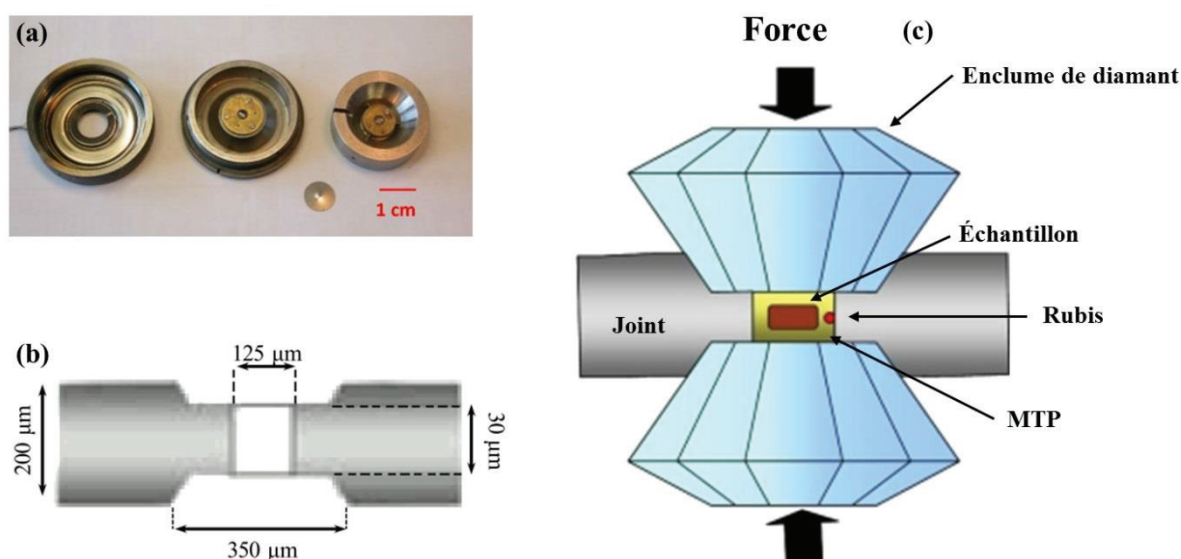


Figure 3.7: (a) CED à membrane de type Chervin utilisée dans les expériences sous pression de spectroscopie Raman. Représentation (b) du joint de compression (indenteur) et (c) du fonctionnement d'une cellule à enclumes de diamant ⁷

La cellule haute pression se constitue de deux diamants identiques, sélectionnés pour leur qualité optique: sans impuretés, inclusions ou microfissures. Les diamants sont de plus taillés et leur pointe rectifiée de manière à ce que la culasse corresponde à la face (111), la plus dure du diamant. La CED est un dispositif à diamants opposés (fixés par leur table), l'un étant fixe tandis l'autre subit une force pouvant être imposée par divers mécanismes. Dans le

3. Techniques expérimentales

cadre de ce travail, essentiellement deux types de CED ont été utilisées. La cellule de type Chervin (figure 3.7) a été préférentiellement utilisée durant les expériences par spectroscopie Raman. L'application d'une force sur l'un des diamants est effectuée via une membrane déformable reliée à un compresseur extérieur. L'encombrement résultant étant inadéquat pour les expériences de diffraction de rayons X, une cellule de type Almax (compression via un système de vis) a été privilégiée pour ces expériences (figure 3.3).

L'échantillon à analyser est contenu dans une chambre de compression et disposé entre les deux facettes des diamants. L'utilisation de cette dernière a pour but d'assurer un environnement de pression isotrope et éviter au maximum une contrainte purement uni-axiale. Pour ce faire, un joint en inox de 200µm est utilisé. Le joint est préalablement comprimé (indenté) entre les deux diamants afin de faire une empreinte des culasses des diamants et obtenir une épaisseur d'environ 50 µm après indentation. Cette étape a notamment pour but d'augmenter les propriétés mécaniques du joint par écrouissage. Un trou (d'environ 100-250 µm de diamètre selon l'expérience) est ensuite percé par électroérosion. Ce dernier définit alors le volume expérimental accessible, déterminé en fonction des besoins de l'expérience. Le joint est alors remplacé sur l'un des diamants. Le chargement de la CED consiste finalement à disposer (sous forme de poudre ou monocristaux) l'échantillon à analyser dans la chambre de compression, accompagné d'un marqueur de pression interne et éventuellement d'un milieu transmetteur (MTP).

3.2.2 Marqueur de pression

Afin de mesurer la pression interne (dans la chambre de compression), un rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) est généralement utilisé et disposé au voisinage de l'échantillon. Le doublet de fluorescence du rubis (R_1 , R_2) se décale vers les hautes fréquences lors de la compression et est analysé via le montage Raman décrit précédemment. L'évolution de la fréquence d'émission du rubis sous pression est bien établie. La pression interne (en GPa) est alors donnée par la relation :

$$P = \frac{1904}{B} \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right), \quad (3.12)$$

où λ désigne la longueur d'onde mesurée de la raie R_1 et $\lambda_0 = 694.2$ nm à conditions ambiantes. Le paramètre B est égal à 7.665 pour des conditions quasi-hydrostatiques et $B = 5$ pour des conditions non hydrostatiques⁸. La résolution du doublet de fluorescence est directement liée aux conditions hydrostatiques dans la chambre de compression.

3.2.3 Milieu transmetteur et conditions de compression

Lors d'expériences à haute pression, il est courant d'utiliser un milieu transmetteur afin de limiter une contrainte purement uniaxiale et assurer une compression hydrostatique sur l'échantillon. Au-delà d'une certaine pression, la solidification de ce dernier conduit à une contrainte radiale centrifuge dans le plan perpendiculaire à l'axe de compression. Le

régime de compression est alors qualifié de quasi-hydrostatique. Finalement, au-delà d'une pression limite, de fortes contraintes de cisaillement sont transmises à l'échantillon par le milieu et la compression devient non hydrostatique. Le choix du milieu transmetteur est conditionné non seulement par la gamme de pression étudiée, les restrictions techniques de chargement (chargement cryogénique pour l'azote ou l'argon) ou encore par la compatibilité avec la technique de caractérisation utilisée. Sur ce dernier point il est en effet nécessaire de s'assurer qu'aucune signature du milieu ne perturbe le signal de l'échantillon : présence de fluorescence, superposition du signal avec des pics d'intérêt, etc. Par ailleurs une restriction majeure concerne l'absence nécessaire de réactivité entre le milieu transmetteur et l'échantillon. Ce dernier point est d'autant plus important dans les nanoparticules présentant une réactivité élevée et est relativement difficile à évaluer (excepté pour des milieux inertes comme l'argon ou l'azote). Certaines études ainsi que les résultats que nous présenterons dans ce manuscrit suggèrent ainsi que l'influence de l'environnement sur des nano-systèmes (adsorption, intercalation, ...) conduisent à modifier significativement le comportement sous pression observé⁹⁻¹¹. Notre étude visant à étudier l'influence de l'état de surface sur le polymorphisme sous pression, nous avons fait le choix (dans la plupart des études présentées) de ne pas utiliser de MTP (conditions isostatiques) afin de ne pas introduire de termes d'interface additionnels. Les études pour lesquelles un MTP a été utilisé seront spécifiées.

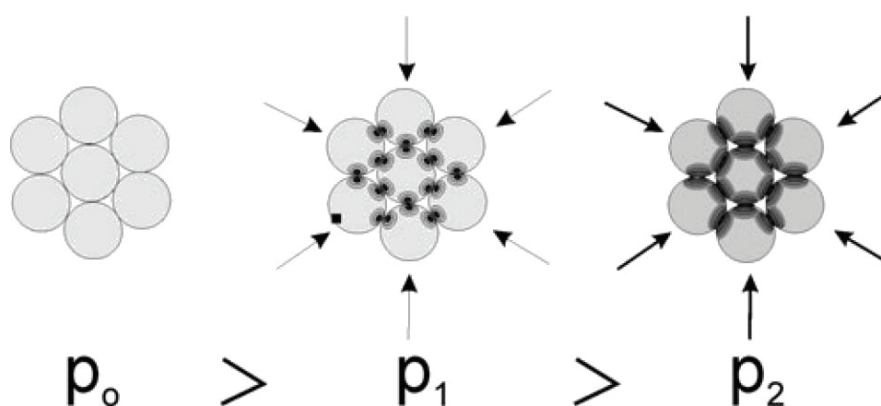


Figure 3.8: Représentation schématique de la distribution de contraintes exercées sur des nanoparticules densifiées lors d'une compression isostatique⁴.

Bien que l'utilisation de MTP lors de l'étude de monocristaux ou de poudres micrométriques s'avère indispensable afin d'éviter une compression fortement non hydrostatique, la compression de poudres nanométriques est sensiblement différente. Lors de la montée en pression, la compression est transmise par les diamants à l'échantillon (poudre encore relativement poreuse) via les grains directement en contact avec les diamants. De proche en proche, la contrainte est transmise aux grains sous-jacents à travers les points de contact entre ces derniers (joints de grain) et ce à travers tout l'échantillon. Strictement parlant, il est alors plus approprié de parler d'une distribution de contrainte plutôt que d'une pression appliquée aux particules. Cependant, dans le cas de nanoparticules, cette densité de point de contact devient très importante et il devient raisonnable d'estimer que cette distribution de contrainte est homogène autour des nanoparticules (figure 3.8). A titre d'exemple, un calcul rapide estime pour un volume de $1\mu\text{m}^3$ de nanoparticules de 5nm le nombre de points de contact à 10^9 pour environ 10^8 nanoparticules. Ainsi, bien que la surface

3. Techniques expérimentales

des nanoparticules soit soumise à de fortes micro-contraintes, les conditions de compression transmise au cœur des nanoparticules peuvent être estimées comme quasi-hydrostatiques.

Notons par ailleurs que bien que l'application de contraintes hydrostatiques via un milieu transmetteur soit justifiée à l'échelle microscopique, son efficacité pour des nanoparticules est loin d'être évidente. En effet excepté via l'utilisation de milieux ultra fluide tels que l'hélium, il est raisonnable de s'interroger si les autres milieux transmetteurs (éthanol/méthanol, paraffine, etc) recouvrent individuellement chaque nanoparticule ou bien s'ils enrobent un amas de nanoparticules directement en contact entre elles. Le dernier cas revient à considérer une compression isostatique équivalente à celle obtenue en l'absence de milieux transmetteurs. Nous comparerons au fin de partie 5.4 le comportement sous pression de nanoparticules en l'absence de milieux transmetteurs et lors de l'utilisation d'un MTP (4 :1 Méthanol / Ethanol).

Références du chapitre 3 :

1. Manjón, F. J., Marí, B., Serrano, J. & Romero, A. H. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *J. Appl. Phys.* **97**, 053516–053516–4 (2005).
2. Shuker, R. & Gammon, R. W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222–225 (1970).
3. Chassaing, P.-M. Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. (2009). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00406581/>>
4. Palosz, B. *et al.* High pressure x-ray diffraction studies on nanocrystalline materials. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S353 (2004).
5. Williamson, G. . & Hall, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Met.* **1**, 22–31 (1953).
6. Chalmers, J. M. & Griffiths, P. *Handbook of Vibrational Spectroscopy, Volume 4: Applications in Industry, Materials and the Physical Sciences.* **4**, (Wiley, 2002).
7. La cellule à enclumes de diamant - Planet-Terre. at <<http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml>>
8. Eremets, M. I. *High pressure experimental methods.* (Oxford University, 1996).
9. Haines, J. *et al.* Deactivation of Pressure-Induced Amorphization in Silicalite SiO₂ by Insertion of Guest Species. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8860–8861 (2010).
10. Piot, L., Le Floch, S., Cornier, T., Daniele, S. & Machon, D. Amorphization in Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11133–11140 (2013).
11. Jamieson, J. C. The phase behavior of simple compounds. *Phys. Earth Planet. Inter.* **3**, 201–203 (1970).

Chapitre 4

Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

Sommaire

4.1	Introduction	50
4.2.1	Etudes haute pression dans Y_2O_3 massif	53
4.2.2	Etudes haute pression dans Y_2O_3 à l'échelle nanométrique.....	53
4.3	Synthèses et chargement des échantillons	56
4.4	Echantillon "exposé" : un amorphe sous pression.....	58
4.5	Echantillon "contrôlé" : un cristal à haute pression.....	59
4.6	Discussions	62
4.6.1	Caractérisation de surface.....	62
4.6.2	Considérations thermodynamiques et cinétiques	64
4.7	Conclusions	69
Références du chapitre 4 :		70

4.1 Introduction

L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est assimilé à la famille de sesquioxydes de terres rares Ln_2O_3 (Ln : lanthanides). Bien qu'il soit beaucoup plus léger ($Z=39$), ses propriétés chimiques (affinité électronique, rayon ionique) très proches de certaines terres rares (dysprosium, holmium et erbium) laissent à penser que Y_2O_3 puisse présenter une structure cristalline ainsi qu'un chemin de transition très proche des Ln_2O_3 ^{1,2}. Une description plus complète de ces derniers, notamment concernant leur stabilité relative en fonction du lanthanide considéré, est développée en Annexe I (sur Gd_2O_3). Pour commencer, nous allons principalement nous intéresser à l'influence de la taille de particule sur la stabilité structurale de l'oxyde d'yttrium

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

sous pression. En effet, comme nous allons le détailler par la suite, une forte modification du chemin de transition sous pression a été récemment rapportée dans la littérature et tout particulièrement l'existence d'une taille critique en deçà de laquelle une amorphisation sous pression a été observée. Cette caractéristique est particulièrement intéressante compte tenu de la haute stabilité structurale sous irradiation de Y_2O_3 à l'état massif³. Fort des résultats précédemment présentés sur l'amorphisation sous pression de l'oxyde de titane (un mauvais formateur de verre sous sa forme massive à l'instar d' Y_2O_3), nous étudierons l'influence de l'état de surface indépendamment du paramètre taille des nanocristallites. Suite aux résultats obtenus, nous mettrons en évidence les paramètres critiques gouvernant la transition vers un état amorphe de l'oxyde d'yttrium sous pression. Une description thermodynamique pouvant englober les différents processus d'amorphisation (irradiation, broyage mécanique) sera envisagée.

4.2 Diagramme de phase Pression-Taille dans la littérature

La stabilité à conditions ambiantes des sesquioxydes de terre rares est généralement reliée au ratio de taille des anions et cations. Ainsi, à l'instar de Ho_2O_3 et Gd_2O_3 , l'oxyde d'yttrium présente aux conditions ambiantes une structure cubique (type-C) de groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}$ (T_h^7), décrite par Pauling en 1930 suite à l'investigation du minéral bixbyite $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$ ¹.

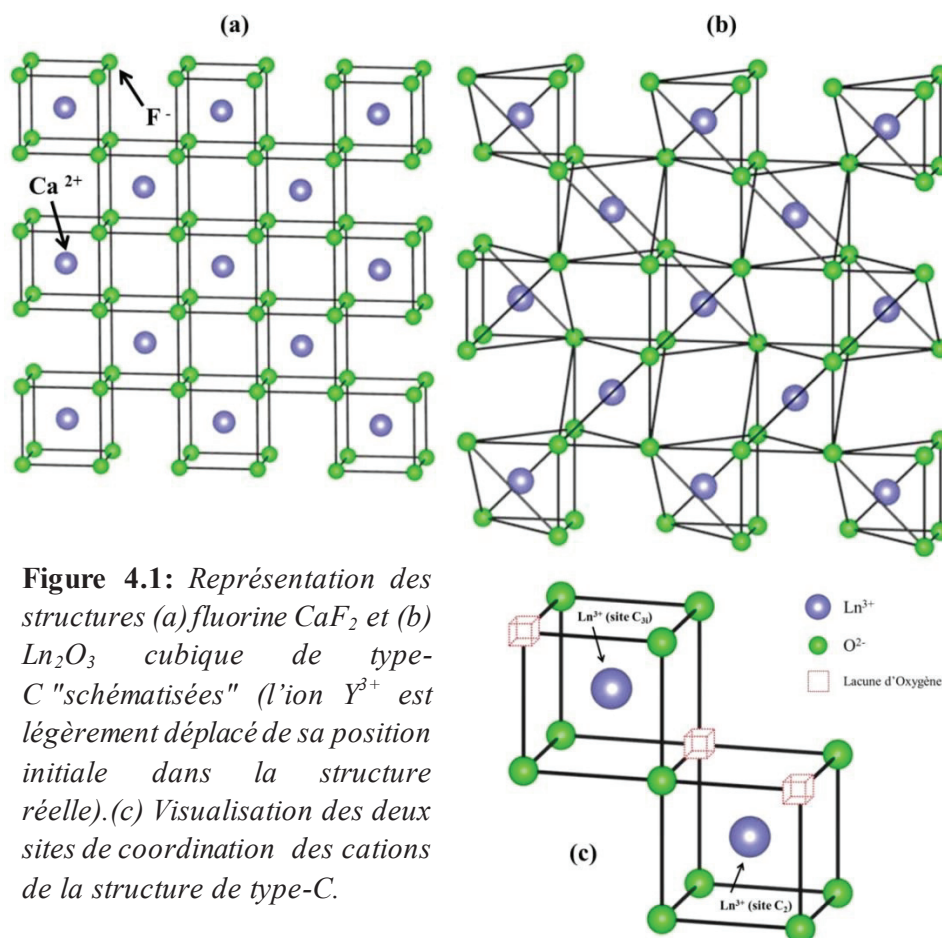


Figure 4.1: Représentation des structures (a) fluorine CaF_2 et (b) Ln_2O_3 cubique de type-C "schématisées" (l'ion Y^{3+} est légèrement déplacé de sa position initiale dans la structure réelle). (c) Visualisation des deux sites de coordination des cations de la structure de type-C.

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

Cette structure présentée en figure 4.1 peut être reliée à la structure Fluorite (CaF_2) pour laquelle deux des huit oxygènes situés aux sommets de la maille cubique (dont l'ion Y^{3+} est au centre) sont retirés. La coordinence de l'ion Y^{3+} passe donc de huit à six et les oxygènes restant sont légèrement éloignés des sommets du cube. Deux arrangements différents des oxygènes manquants peuvent être observés. Dans le premier cas, les sites inoccupés sont situés sur la diagonale d'une face du cube et l'ion Y^{3+} est déplacé du centre du cube (figure 4.1.c) conduisant à un site de symétrie C_2 . Il existe dans ce cas trois distances Y-O distinctes, non équivalentes par symétrie ($\text{Y}_1\text{-O}=2.333\text{\AA}$, $\text{Y}_2\text{-O}=2.274\text{\AA}$, $\text{Y}_3\text{-O}=2.243\text{\AA}$ ⁴). Dans le second, les deux oxygènes retirés se situent le long d'une diagonale du cube conduisant à un site de symétrie C_{3i} pour l'yttrium. Les distances Y-O sont alors identiques ($\text{Y-O}=2.28\text{\AA}$ ⁴). La maille élémentaire de paramètre $a\sim 10.609\text{\AA}$ ⁵, est constituée de 80 atomes (16 motifs d' Y_2O_3) répartis de la façon suivante (voir figure 4.2) : 8 cations sur des sites C_{3i} (Wyckoff-8b) et 24 sur des sites C_2 (Wyckoff-24d). Les octaèdres YO_6 ainsi définis sont reliés par les sommets et les arêtes de telle façon que les 48 oxygènes soient équivalents (Wyckoff-48e) et liés à 4 atomes d'yttrium.

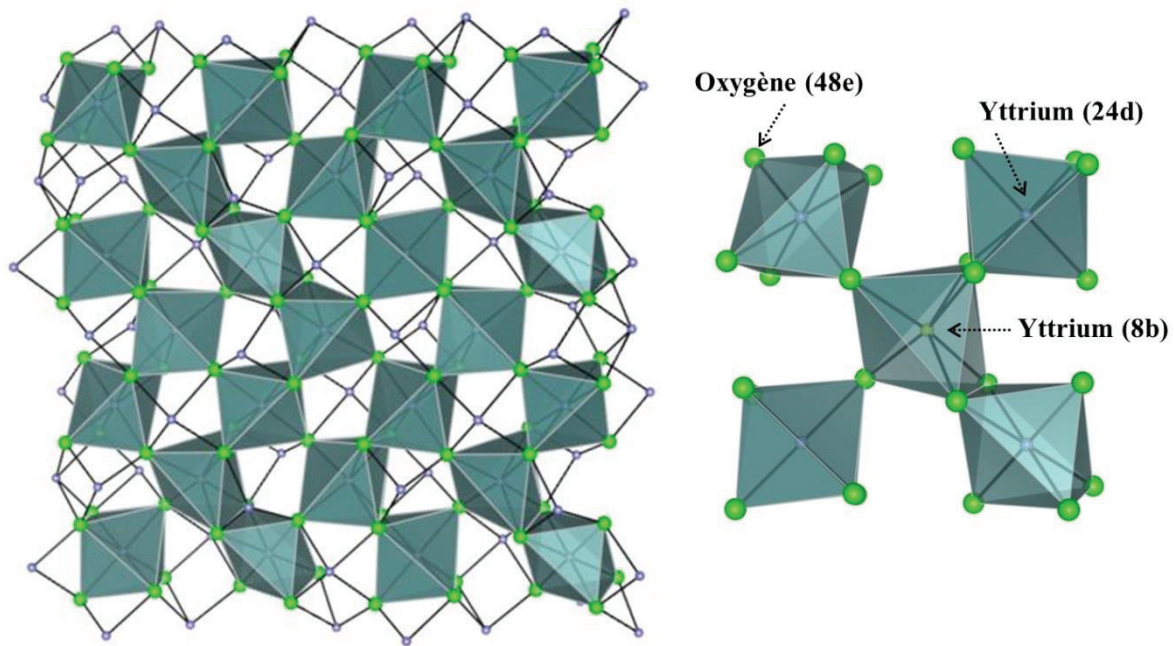


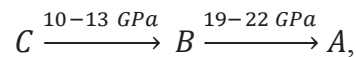
Figure 4.2: (à gauche) Présentation de la structure d' Y_2O_3 (avec visualisation des octaèdres YO_6) à condition ambiante (type-C) et (à droite) des différents sites octaédriques

L'évolution de Y_2O_3 (oxyde fortement réfractaire) sous haute température a été largement étudiée dans la littérature^{6,7} notamment en raison de la faible influence de son environnement sur sa stoechiométrie et sur son point de fusion^{7,8} lui conférant une stabilité exceptionnelle à haute température. Une transition structurale a été identifiée aux alentours de 2660 K précédant la température de fusion à 2712 K. La nature de la phase solide haute température est cependant encore en débat et attribuée soit à une structure de type hexagonale $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ^{9,10} ou bien à la structure cubique de type fluorite ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [^{10,11}].

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

4.2.1 Etudes haute pression dans Y₂O₃ massif

Le comportement sous pression de cet oxyde a en revanche, suscité moins d'attention jusqu'à récemment ^{2,12,13}. Nous résumons dans le tableau 4.1 l'essentiel des polymorphismes sous pressions rapporté dans la littérature sur Y₂O₃. L'une des premières études in situ de Y₂O₃ massif sous haute pression a été effectuée par E. Husson et al en 1999 ² et rapporte le chemin de transition suivant durant la compression :



où C, B et A désignent respectivement les structure cubique Ia3 (T_h^7), monoclinique C2/m (C_{2h}^3) et hexagonale P3m1 (D_{3d}^3), couramment rencontrées dans les sesquioxides. La transition B → A a été observée comme étant réversible et conduit à une stabilisation de la phase monoclinique lors de décompression à condition ambiante. La transition C → B sous pression est ainsi observée comme irréversible. Les structures de type monocliniques et hexagonales sont respectivement les phases stables à condition ambiante des sesquioxides présentant un rayon ionique important (de La à Nd) et intermédiaire (Sm à Gd). Le chemin de transition sous pression précédent peut ainsi simplement être relié à la succession prédite par Hoekstra ¹⁴ se basant sur la diminution du volume molaire entre les structures respectives. Remarquons cependant qu'une disparité des résultats quant au chemin de transition réside encore dans la littérature. Nous pouvons notamment citer l'étude de L. Wang et al. ⁵ dans laquelle seule la transition C→A est observée entre 12.1 et 22.5 GPa.

4.2.2 Etudes haute pression dans Y₂O₃ à l'échelle nanométrique

Comme il a été discuté précédemment, l'opportunité de modifier le polymorphisme sous pression dans les nanomatériaux vis-à-vis des matériaux massifs a récemment conduit des auteurs à étudier le comportement sous pression d'Y₂O₃ nanométrique. Les premières études menées ^{15,16} en 2008 ont conduit à observer une augmentation de la stabilité de la structure cubique au-delà de la pression de transition observée dans un échantillon massif d'Y₂O₃.

Amorphisation sous pression

Un résultat extrêmement intéressant a émergé de l'étude de Lin Wang en 2010 ¹⁷, à savoir une amorphisation sous pression pour des nanoparticules d'oxyde d'yttrium de taille inférieure à une taille critique. Dans cette expérience deux échantillons de tailles différentes, à savoir 16 et 21 nm ont été étudiés par diffraction de rayons X. Concernant l'échantillon de 21 nm, une transition de la structure cubique a été observée entre 14 et 32 GPa vers la structure A-hexagonale. Contrairement aux résultats obtenus par Husson ² et Ma ¹³ pour un échantillon massif, aucune transition intermédiaire vers la phase monoclinique n'est obtenue lors de la compression. La seule différence observée vis-à-vis de la précédente étude de Wang et al. ⁵ sur un échantillon massif réside dans l'augmentation significative de la gamme de pression de transition. L'échantillon récupéré après le cycle en pression témoigne en revanche d'une

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

transition $A \rightarrow B$ lors de la décompression. Pour ce qui est de l'échantillon de 16 nm, les spectres de diffraction indiquent une stabilité de la structure cubique jusqu'à 24.8 GPa, à savoir 12 GPa supérieurs à son homologue massif. Ils observent enfin à une disparition progressive des pics de diffraction de la structure C jusqu'à 30 GPa au profit d'un large pic entre $2\theta = 6^\circ$ et 9° caractéristique de l'obtention d'un état amorphe à haute pression (conservé durant la décompression). La présence d'un état amorphe après décompression est également observée par mesure Raman. Les spectres Raman présentés sont cependant de qualité trop insuffisante pour appuyer raisonnablement un tel résultat.

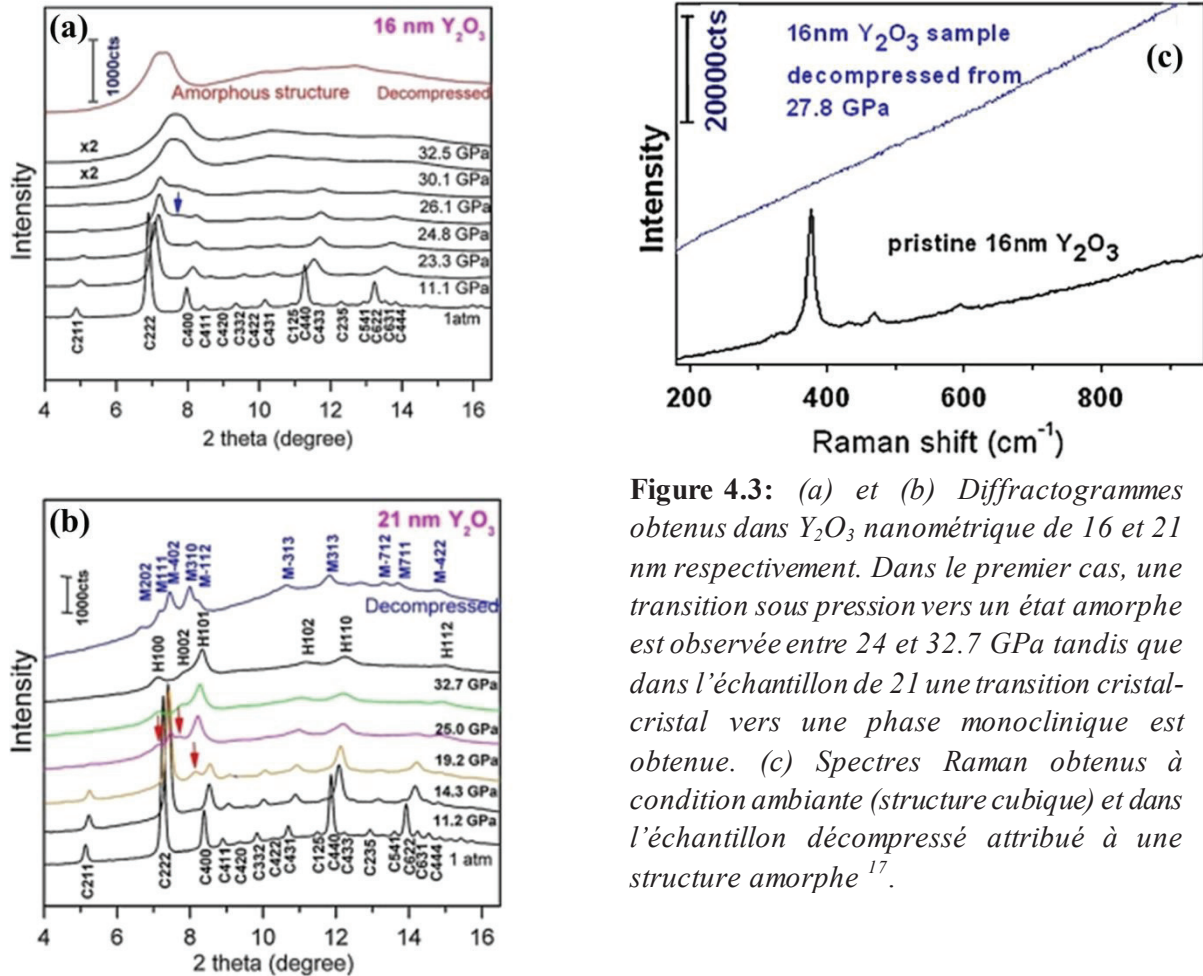


Figure 4.3: (a) et (b) Diffractogrammes obtenus dans Y_2O_3 nanométrique de 16 et 21 nm respectivement. Dans le premier cas, une transition sous pression vers un état amorphe est observée entre 24 et 32.7 GPa tandis que dans l'échantillon de 21 une transition cristal-cristal vers une phase monoclinique est obtenue. (c) Spectres Raman obtenus à condition ambiante (structure cubique) et dans l'échantillon décompressé attribué à une structure amorphe¹⁷.

Cette dépendance en taille de l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3 semble fortement analogue au cas de TiO_2 nanométrique discuté précédemment. Ce résultat est d'autant plus important que ces deux oxydes sont reconnus comme étant de mauvais formateurs de verres à pression ambiante. Il convient de noter qu'une étude antérieure¹⁵ à celle de L. Wang a observé une transition d' Y_2O_3 vers un état fortement désordonné (aux alentours de 16 GPa) pour une taille significativement supérieure ($\varnothing \sim 60 \text{ nm}$). Ce résultat sera rediscuté dans la partie 4.6.1

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

Taille	Transition	P(GPa)	Réf
Massif	$C \rightarrow B$	12-20	12
"	$C \rightarrow B$	10-13	2
"	$C \rightarrow B$	12.8	13
"	$C \rightarrow B$	13	18
"	$B \rightarrow A$	19-22	2
"	$B \rightarrow A$	21.8	13
"	$B \rightarrow A$	24.5	18
"	$C \rightarrow A$	12.1-22.5	5
21 nm	$C \rightarrow A$	14-32.7	17
63(\pm 20) nm	$C \rightarrow$ amorphe	15.5-19	19
16 nm	$C \rightarrow$ amorphe	24.8-30	17

Tableau 4.1: Transitions polymorphiques sous pression dans Y_2O_3 (massif et nano.) et pression de transitions respectives rapportées dans la littérature.

Mécanismes d'amorphisation

Le mécanisme d'amorphisation sous pression a été étudié en fonction de la distribution de paires (PDF) par Wang ¹⁷ et est présenté comme résultant d'une brisure de la connectivité des octaèdres YO_6 . Ceci peut être apparenté au modèle d'amorphisation résultant de "contraintes stériques" décrit par Sikka et Sharma ²⁰. Bien que l'application de pression tende à induire une structure compacte (afin de minimiser l'énergie totale du système), il est possible que la forme des blocs élémentaires de la structure n'y soit pas favorable. Le point de déstabilisation de la structure cristalline (perte de l'ordre à longue portée) est alors défini comme atteint lorsque les distance entre les atomes non liés entre eux deviennent proches d'une valeur critique définie en référence ²¹. La formation d'une nouvelle phase cristalline (mettant en jeu des brisures de liaison et diffusion d'atomes) est alors inhibée et le système abaisse son énergie libre en sacrifiant l'ordre à longue distance en raison d'un gain d'entropie configurationnelle dans la phase amorphe. La réduction de la distance entre proches voisins (non liés) peut être effectuée soit par simple compression de la structure ou bien par flexion des angles de liaisons. Dans l'étude de L. Wang ¹⁷ bien que les octaèdres YO_6 restent rigides et que la cohérence entre deux octaèdres partageant une arête commune soit conservée après l'amorphisation, l'ordre à longue distance est quant à lui perdu. La rotation des octaèdres partageant un sommet en commun étant la déformation la plus favorable d'un point de vue énergétique, elle conduira selon les auteurs à un effondrement la structure au-delà d'une flexion critique. Bien que mise en avant dans l'étude, l'analogie avec le mécanisme similaire observé dans les zéolites ^{22,23} est cependant fortement discutable en raison de la porosité significativement plus importante de ces matériaux.

D'un point de vue énergétique l'amorphisation sous pression de ce nanomatériau est interprété par Wang et Yang ¹⁷ comme provenant d'une augmentation de l'énergie libre de la structure cristalline due à la présence de défauts. L'état amorphe devient ainsi favorable

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

lorsque $G_a < G_c + G_d$ où G_a désigne l'énergie libre de la phase amorphe, G_c l'énergie libre de la phase cristalline de haute densité et G_d l'énergie libre due à la présence de défauts. Les défauts envisagés par Wang résultent essentiellement de l'augmentation de la fraction d'atomes en surface vis-à-vis du volume. Cette mise en désordre de la structure cristalline (afin de relaxer les contraintes de surfaces) a notamment été mise en avant par Winterer²⁴, ce dernier ayant montrés une dispersion des longueurs de liaison Y-O d'autant plus importante que les particules sont de faible taille. Notons par ailleurs que l'influence des défauts créés durant la compression est à priori écartée en raison de résultats similaires observés via l'utilisation de milieu transmetteur de pression (Hélium) ou l'absence d'un tel milieu. Le phénomène d'amorphisation sous pression est ainsi purement attribué à un effet de taille.

Les résultats précédemment obtenus dans TiO₂ (partie 2.5) nous ont conduits à nous interroger sur l'exactitude d'une telle attribution et à considérer l'influence de l'état de surface sur la transition. Nous avons en effet montré que la diminution de taille était un paramètre nécessaire mais non suffisant dans TiO₂ nanométrique et que l'amorphisation sous pression était fortement influencée par l'état de surface initial (à savoir l'adsorption en surface de molécules organiques). L'étude de l'influence de l'état de surface est ici d'autant plus pertinent que :

- la phase obtenue dans des nanoparticules de Y₂O₃ (ou Gd₂O₃) synthétisées par voie liquide dépend fortement des conditions de préparation. Les différents ligands utilisés favoriseront ainsi une structure monoclinique²⁵, une structure cubique²⁶ voire même une phase amorphe²⁷

- les nanoparticules d'oxyde d'yttrium sont connus comme étant très favorable à l'adsorption de molécules atmosphériques en surface²⁸⁻³⁰.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons dans un premier temps au rôle de l'état de surface sur le comportement sous pression en contrôlant soigneusement l'environnement de l'échantillon en amont de la compression. Sur la base des résultats obtenus nous présenterons un modèle permettant de relier la taille des nanoparticules et leur densité de défauts à l'amorphisation sous pression.

4.3 Synthèses et chargement des échantillons

Les nanoparticules d'Y₂O₃ ont été synthétisées par l'institut de la catalyse (IRCE) de Lyon suivant le protocole décrit en référence³¹, par hydrolyse de Y₅O(OtBu)₁₃ et calcination de la poudre obtenue à 900°C durant 4h dans l'air afin de limiter la présence de polluants adsorbés en surface. La même fournée de nanoparticules d'Y₂O₃ a été séparée en deux échantillons : après avoir été refroidi l'échantillon A a été placé à condition ambiante (exposé à l'air libre tandis que l'échantillon B a été préservé sous atmosphère d'Argon en suivant le même protocole (Figure 4.4.a). Ce dernier a par la suite été chargé dans la DAC sous atmosphère Argon dans une boîte à gant.

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

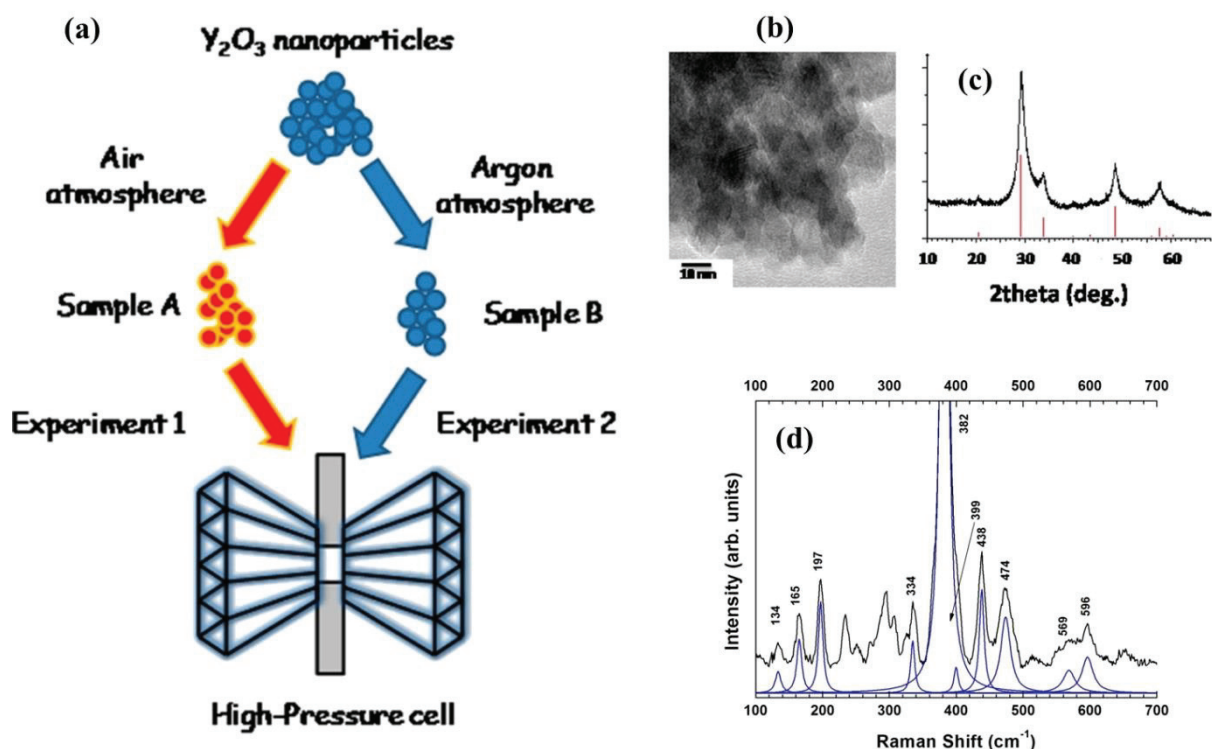


Fig. 4.4: (A gauche) (a) Protocole expérimental suivi durant l'étude présentée. Une fournée de nanoparticules d' Y_2O_3 est divisée en deux échantillons. L'échantillon A a été stocké à l'air tandis que l'échantillon B a été conservé (puis chargé) sous atmosphère d'Argon. Les deux échantillons ont par la suite été soumis à un cycle sous pression dans une cellule à enclume de diamants. (A droite) (b) Image obtenue par microscopie à transmission électronique (TEM), (c) Diffractogramme et (d) spectre Raman des nanoparticules initiales d' Y_2O_3 . La taille est estimée (par DRX et TEM) entre 7 et 10 nm. Les nanoparticules adoptent une structure purement cubique de type-C.

Les clichés de diffraction de rayons X des deux échantillons se révèlent identiques et attestent d'une structure purement cubique (figure 4.4.c). Les spectres Raman des deux échantillons, bien qu'ils ne soient pas strictement identiques (décrits par la suite) témoignent également d'une phase purement cubique. L'attribution des pics Raman est rapportée dans le tableau 4.2. La taille moyenne des nanoparticules, estimée par la largeur des pics de diffraction suivant l'équation de Scherrer, est d'environ 7-8 nm pour les deux échantillons. La morphologie des particules examinées par microscopie à transmission électronique (TEM) a révélé des nanocristallites quasi sphériques, denses, homogènes et de tailles comprises entre 7 et 10 nm (figure 4.4.b).

L'étude sous haute pression des deux échantillons a été effectuée par spectroscopie Raman via le montage décrit dans la partie expérimentale (partie 3.1). Durant les deux cycles sous pressions nous n'avons intentionnellement utilisé aucun milieu transmetteur de pression (PTM). En effet le but principal de l'étude étant la compréhension de l'influence de l'énergie d'interface sur la transition de phase des nanoparticules d' Y_2O_3 , la présence d'un MTP pourrait interférer en introduisant un terme additionnel d'énergie d'interface. Rappelons par

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

ailleurs que nous avons discuté au chapitre 3.3 de l'uniformité des contraintes sous pressions exercées dans une poudre de nanocristaux compacts.

Repelin et al. ⁴	Husson et al. ²	Échantillon A	Échantillon B	Symétries
116	106			F _g
129	128	133	134	F _g
161	161	165	165 (0.81)	F _g + A _g
193	193		197	F _g + E _g
318	316			F _g
329	328	331	332 (3.21)	F _g + E _g
376	376	381	382 (2.93)	F _g + A _g
399			399	F _g
429	429	437	438 (2.72)	F _g + E _g
469	468	473	474 (3.71)	F _g + A _g
564	564		569	F _g + E _g
591	591	597	596	F _g + A _g

Tableau 4.2: Attribution des modes Raman de la structure cubique de Y₂O₃. Les valeurs entre parenthèses désignent la pente $\partial\nu/\partial P$ (en cm⁻¹/GPa) de certaines raies Raman.

4.4 Échantillon "exposé" : un amorphe sous pression

La théorie des groupes conduit à la représentation irréductible des phonons optiques suivante pour la structure cubique d'Y₂O₃ :

$$\Gamma_{opt} = \underbrace{4A_g + 4E_g + 14F_g}_{(R)} + \underbrace{5A_{2u} + 5E_u}_{(i)} + \underbrace{16F_u}_{(IR)},$$

où (R) désigne les modes actifs en Raman, (IR) les modes actifs en Infra-Rouge et (i) les modes inactifs. Parmi les 22 modes actifs en Raman attendus, seulement 14 sont généralement observés lors d'études de monocristaux en Raman-polarisé en raison des superpositions de certains modes ⁴. Le pic le plus intense est centré autour de 380 cm⁻¹ (figure 4.4.d).

Décrivons dans un premier temps les résultats obtenus sur les nanoparticules de l'échantillon A pour lequel les nanoparticules ont été stockées sous conditions atmosphériques. La figure 4.5 présente l'évolution des spectres Raman de l'échantillon lors du cycle sous pression. A très basse pression (0.4 GPa), le spectre Raman présente un pic intense à 380 cm⁻¹ ainsi que des pics relativement large et de faibles intensités à 137, 160, 328, 437, 470 et 594 cm⁻¹. Tous les pics sont reliés aux différents modes de vibration de la structure cubique, conformément à la caractérisation en DRX. Lors de la compression le pic principal à 380 cm⁻¹ est déplacé vers les hautes énergies de 3.1 cm⁻¹ par GPa jusqu'à une

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

pression d'environ 20.5 GPa. A partir de 17.1 GPa, on observe l'apparition d'un important signal de fond ainsi que la disparition progressive du pic attribué à la phase cristalline. Au-delà de 22.4 GPa, ce pic disparaît complètement et seul demeure un important signal de fond attestant de la transition vers un état amorphe comme attendu dans la littérature¹⁷. Lors de la décompression (figure 4.5.b), le large signal centré autour de 430 cm^{-1} à 25.9 GPa se déplace vers les basses fréquences et l'on observe une augmentation de l'intensité du large pic situé à basse fréquence autour de 1.6 GPa. Notons par ailleurs que dans certains spectres (prenons pour exemple celui à 3.1 GPa dans la figure 4.5.b), des pics de faibles intensités sont observés vers 143 et 160 cm^{-1} . Ces derniers peuvent être attribués à la présence d'une faible proportion de phase monoclinique comme détaillé dans le prochain paragraphe. Aucune modification significative du spectre raman situé vers 400 cm^{-1} n'est observé.

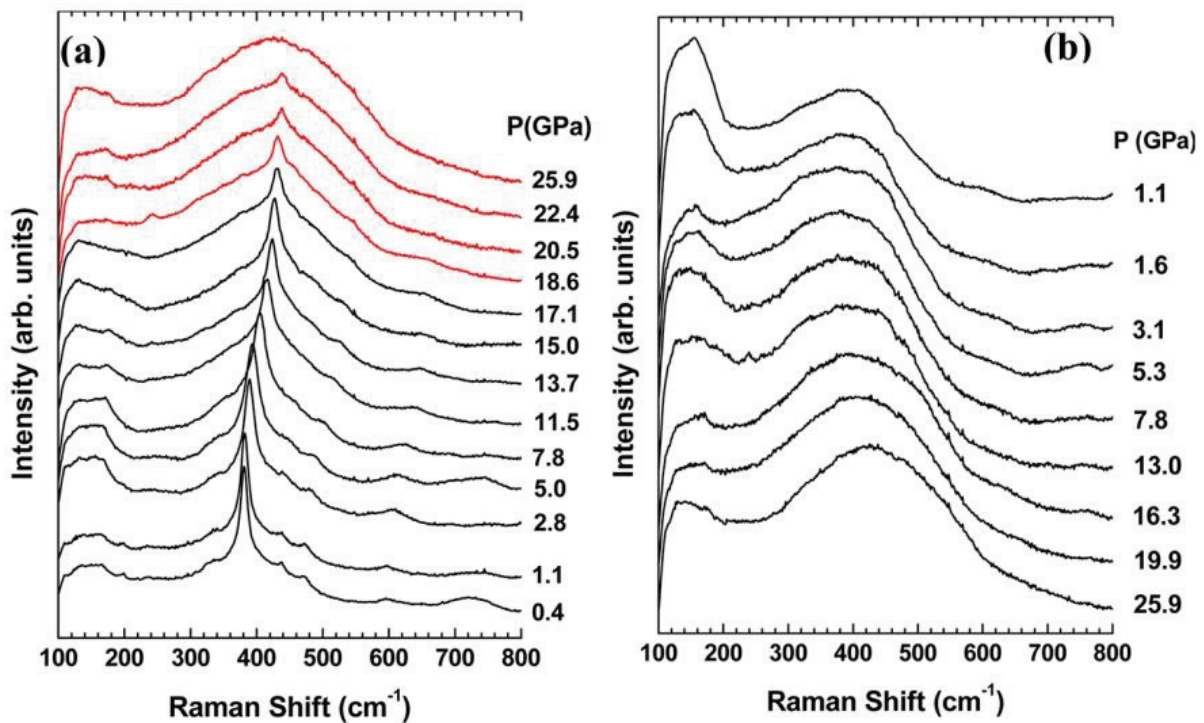


Fig. 4.5: Spectres Raman de nanoparticules d' Y_2O_3 cubiques conservées sous conditions atmosphériques (échantillon A) (a) lors de la compression (jusqu'à ~ 26.0 GPa) et (b) durant la décompression. Une transition vers une phase amorphe est observée autour de 22.4 GPa.

4.5 Echantillon "contrôlé" : un cristal à haute pression

De façon surprenante les spectres obtenus dans l'échantillon B (conservé et chargé sous atmosphère Argon) présentent une évolution sous pression radicalement différente (Figure 4.6).

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

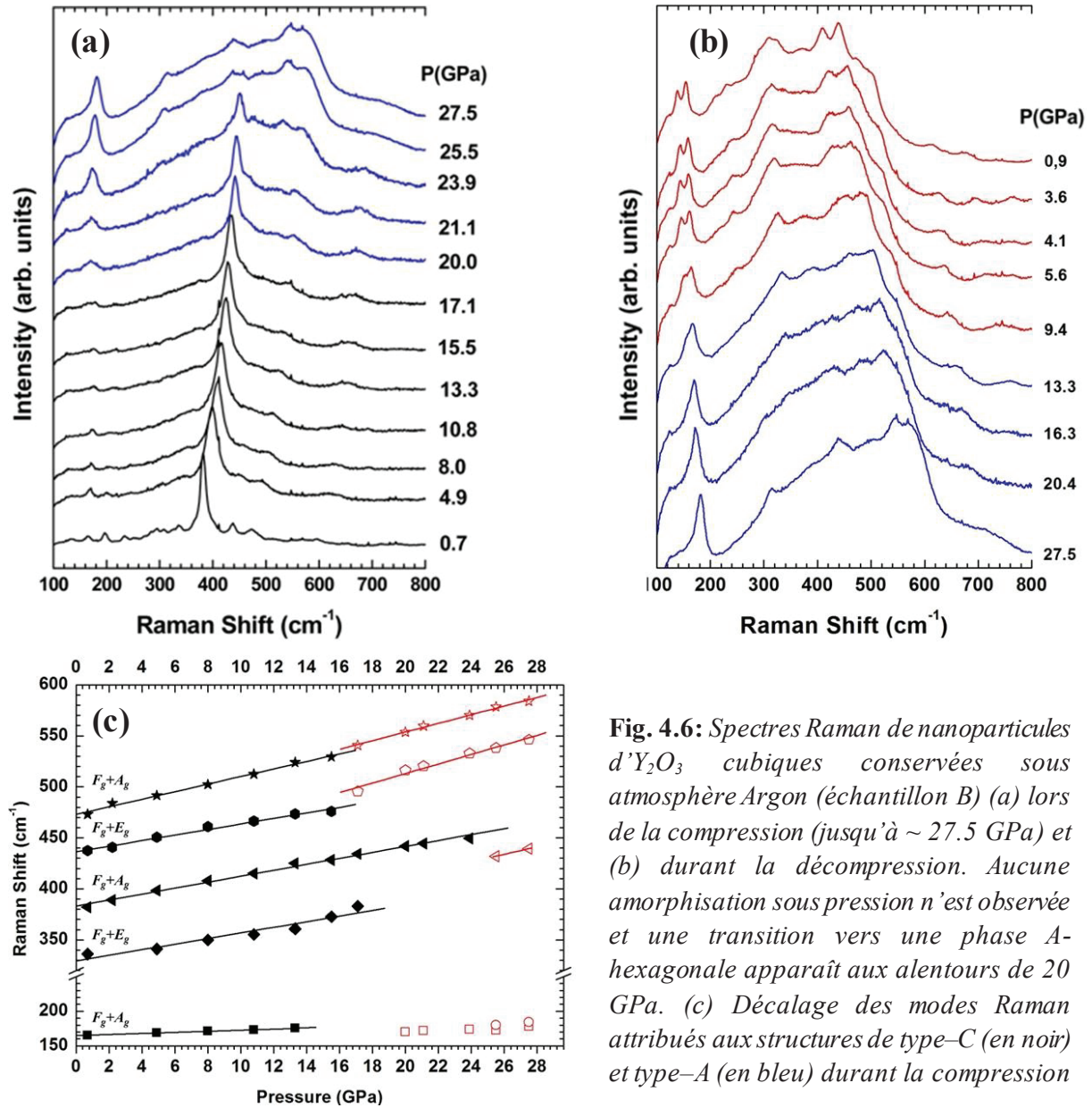


Fig. 4.6: Spectres Raman de nanoparticules d' Y_2O_3 cubiques conservées sous atmosphère Argon (échantillon B) (a) lors de la compression (jusqu'à ~ 27.5 GPa) et (b) durant la décompression. Aucune amorphisation sous pression n'est observée et une transition vers une phase A-hexagonale apparaît aux alentours de 20 GPa. (c) Décalage des modes Raman attribués aux structures de type-C (en noir) et type-A (en bleu) durant la compression

Pour commencer, le spectre obtenu à basse pression (0.7 GPa) contient davantage de pics mieux résolus, attribués aux modes actifs de la phase cubique d' Y_2O_3 . Par ailleurs, aucun fond (attribué à une contribution de désordre du matériau ³²) n'est observé à basse pression, attestant ainsi d'une plus haute qualité cristalline de cet échantillon en raison d'une plus faible quantité de défauts (comme nous allons le préciser par la suite). Le comportement sous pression est significativement différent de celui obtenu précédemment dans l'échantillon A. En effet, bien qu'un certain bruit de fond devienne observable dès 21.1 GPa accompagné par la totale disparition du pic principal attribué à la structure cubique, les nanoparticules semblent demeurer cristallines jusqu'à la pression maximale atteinte (bien au-delà de la pression d'amorphisation observée précédemment). Les signaux émergents du bruit de fond important et surtout le pic relativement fin centré à 180 cm^{-1} attestent clairement de la présence d'une phase cristalline. De plus, la position des pics observés (par comparaison avec

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

les résultats de Husson ²) permet d'identifier la phase haute pression comme étant hexagonale. En conclusion, le même polymorphisme haute pression qu' Y_2O_3 est observé dans cet échantillon nanométrique. La principale différence observable concerne la pression de transition : 12-22 GPa dans l'yttrium massif et 17-25 GPa dans nos nanoparticules. Lors de la décompression (figure 4.6.b), Y_2O_3 transite vers une phase monoclinique, cette conclusion étant notamment basée sur la séparation du pic en deux composantes distinctes du mode à basse fréquence (figure 4.7) ^{2,33}. L'évolution des fréquences en fonction de la pression est par ailleurs sensiblement identique (à 1% près) aux résultats de Husson ² dans le cas massif.

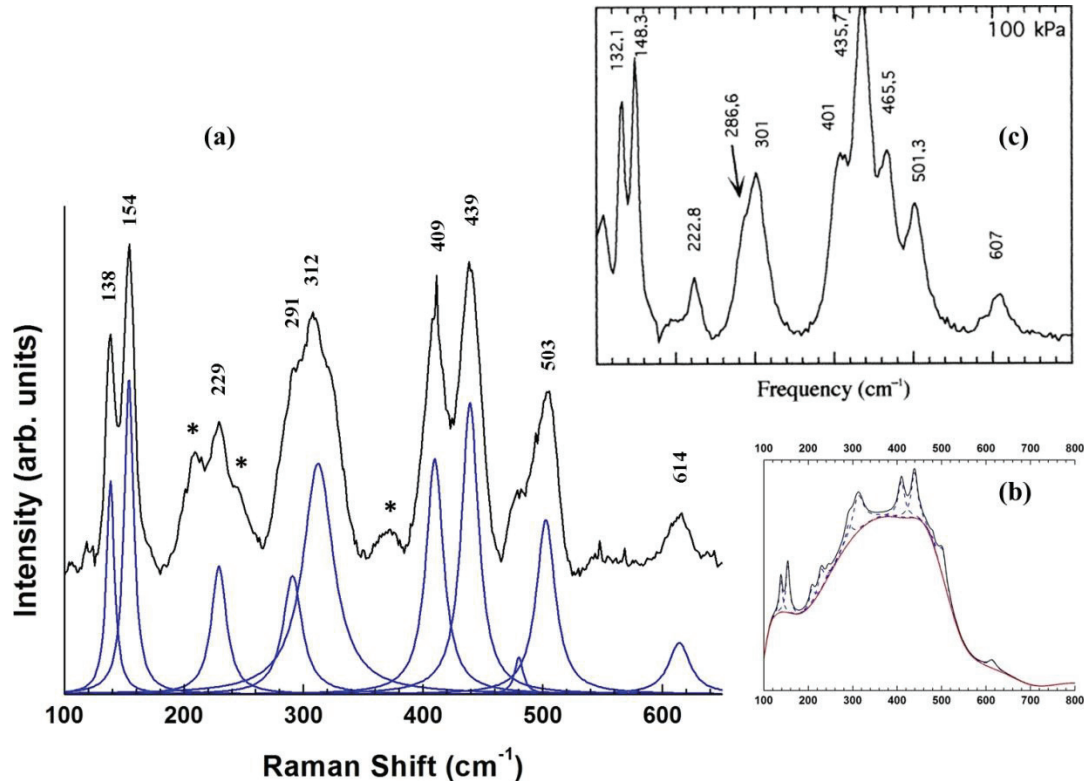


Fig. 4.7: Spectres Raman et de nanoparticules d' Y_2O_3 cubiques conservées sous atmosphère Argon (échantillon B) obtenus après décompression. Le spectre présenté en figure (a) est obtenu après soustraction du signal de fond (représenté en rouge sur la figure (b) et attribué au désordre). Les composantes Raman attestent de l'obtention d'une structure monoclinique (type B) telle que l'illustre (c) le spectre Raman d'un échantillon d' Y_2O_3 massif récupéré après décompression ².

Pour résumer, les deux échantillons de taille identique et provenant de la même synthèse montrent un comportement sous pression radicalement différent. L'échantillon ayant été exposé à l'air ambiant présente une amorphisation sous haute pression tandis qu'un échantillon identique conservé sous atmosphère d'argon suit un chemin de transition cristal-cristal. Ce résultat met clairement en évidence que les conditions de stockage précédant l'application de pression jouent un rôle déterminant dans le mécanisme de transition de phase des nanoparticules d' Y_2O_3 .

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

4.6 Discussions

4.6.1 Caractérisation de surface

Il a été rapporté dans de précédentes études que le polymorphisme d' Y_2O_3 sous pression était sensible à la présence de défauts. Wang et al.⁵ ont ainsi comparé le comportement sous pression d' Y_2O_3 et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (ratio molaire de $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+} = 99:1$). Dans l'échantillon pure d'yttrium, la structure de type C transite entre 12.1 et 22.5 GPa vers une structure hexagonale de type A persistante jusqu'à 34.5 GPa. Après décompression l'échantillon récupéré présente une structure de type B (monoclinique). Dans l'échantillon d' $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, la séquence de transition de phase durant la compression devient la suivante : $\text{C} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{A}$ avec des pressions de transition autour de 7.9-19 GPa et 25.8-27.7 GPa respectivement. Durant la décompression, la phase de type A transite à nouveau vers une phase de type B, récupérable à pression ambiante. Ainsi bien que la structure à conditions ambiantes reste identique (tout comme les paramètres de mailles du réseau), la substitution des sites S_6 et C_2 de Y^{3+} (Fig.4.1) par des ions plus lourds (les ions Eu^{3+} étant 6% plus gros que Y^{3+}) entraîne une modification du chemin de transition sous pression. Les auteurs justifient ce comportement par la modification du champ cristallin imposé par le dopage d' Eu^{3+} .

Est-il envisageable de s'appuyer sur cette forte sensibilité au dopage ou présence d'impuretés pour comprendre les résultats obtenus dans l'étude présentée précédemment ?

Lin Wang et al. attribuent dans leur étude l'amorphisation sous pression à une augmentation de l'énergie libre associée à la surface des grains¹⁷. Ils ont ainsi proposé qu'au-delà d'une certaine fraction d'atomes en surface, c'est-à-dire en dessous d'une taille critique, l'augmentation de l'énergie libre de la structure cristalline métastable est telle que l'état amorphe est préférentiellement stabilisé. Cet intéressant modèle mérite cependant d'être discuté. En effet si l'amorphisation était purement due à une augmentation de l'énergie libre, la réduction en taille des nanoparticules conduirait à un abaissement de la pression de transition vers l'état amorphe. Cependant, l'amorphisation dans nos échantillons est observée à une pression relativement équivalente à celle obtenue par L.Wang et ce, malgré que la taille de nos nanoparticules soit deux fois plus faible.

Il semblerait à première vue que les observations expérimentales soient fortement analogues à celles obtenues sur l'étude dans TiO_2 . Dans cette dernière, nous avons montré que l'amorphisation sous pression dans les nanoparticules n'était pas seulement dépendante de la taille des particules mais aussi de l'état de surface. On peut ainsi envisager que le même mécanisme s'applique dans notre étude sur Y_2O_3 nanométrique. L'amorphisation sous pression apparaît lorsque les nanoparticules atteignent une taille critique. Cette condition est cependant nécessaire mais non suffisante, un certain degré de défauts devant être atteint afin de basculer la transition cristal-cristal vers une transition cristal-amorphe.

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

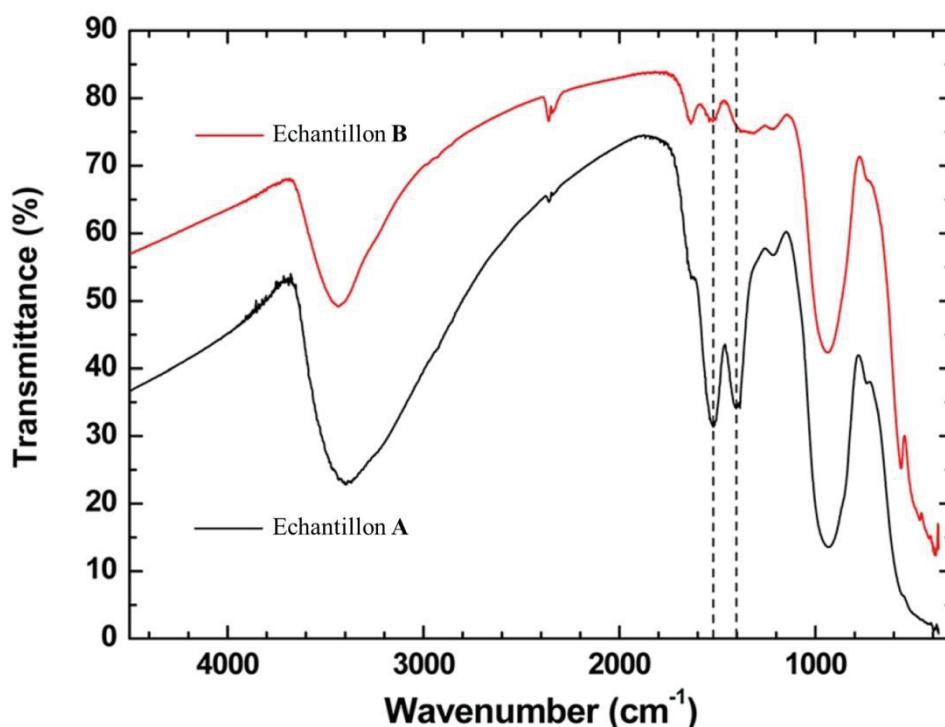


Fig. 4.8: Spectres infrarouge par transformée de Fourier des échantillons A et B. L'observation de fortes bandes d'absorption (désignées par des pointillés) autour de ~ 1404 et 1521 cm^{-1} dans l'échantillon A indiquent la présence d'ions carbonate CO_3^{2-} .

Dans l'étude de TiO_2 précédemment décrite, nous avons montré que la modification de l'état de surface était fortement sensible à l'adsorption de molécules organiques (essentiellement attribué à des citrates) lors de la synthèse des échantillons. Dans le cas d' Y_2O_3 , il semblerait que l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant ait un impact direct sur l'état de surface. Afin d'étudier le mécanisme responsable des différences de comportements sous pression nous présentons en figure 4.8 les spectres infra rouge (IFTR) obtenus sur les échantillons A et B. (La principale différence entre les spectres repose sur l'intensité des pics situés aux alentours de 1404 et 1521 cm^{-1} dans l'échantillon A. Ces pics correspondent aux modes d'élongation ν_3 (respectivement symétrique et asymétrique) d'ions carbonates^{28,30,34} due à la réaction acido-basique (au sens de Lux-Flood) entre le CO_2 atmosphérique et la surface d' Y_2O_3 (par échange d'ions O_2^-). Cette formation de ligands monodentés (\equiv un seul atome du ligand peut se lier à l'atome métallique) est suggérée par l'amplitude du splitting doublet²⁸ 1401 et 1521 cm^{-1} qui conduirait ainsi à la formation additionnelle de défauts à la surface. Cette adsorption de gaz atmosphérique est loin d'être surprenante. Le dioxyde de carbone CO_2 est en effet connu pour réagir avec de nombreux systèmes d'oxydes métalliques³⁵, formant soit des complexes CO_2 coordonnés linéairement ou bien des complexes de types carbonates (structures unidentés, bidentés, ...) ³⁶. Gougousi et al.³⁰ ont notamment montré que cette pollution de surface était significativement plus élevée dans le cas de l'yttrium que pour d'autres composés du groupe III (le Lanthane par exemple), eux même largement plus réactifs que les composés du groupe IV (Zr, Hf). Ils ont ainsi relevé une adsorption conséquente de carbonate en surface de film fin d' Y_2O_3 en moins de 4h d'exposition à l'air libre. Notons à ce titre que le traitement des carbonates post-exposition demeure délicat. En

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

effet un recuit pourrait conduire non seulement à la croissance des grains, mais aussi à la formation de larges cavités suite à la libération du CO_2 ²⁸.

De ce qui précède, deux sources de défauts peuvent être identifiées dans les nanoparticules d' Y_2O_3 :

- (i) Les défauts reliés à l'état de surface modifié par la présence des ions carbonates CO_3^{2-} .
- (ii) Les défauts intrinsèques générés par la transition de phase reconstructive sous pression.

La réorganisation structurale à température ambiante conduit irrémédiablement à une structure défectueuse en raison de la faible cinétique. Dans le cas de nanoparticules d' Y_2O_3 exposées à l'atmosphère et compressées par la suite, les deux types de défauts précédemment cités se cumulent et occasionnent une concentration de défauts suffisamment élevée pour modifier le chemin de transition vers une transformation cristal-amorphe. Ce résultat, à savoir que l'amorphisation est fortement dépendante de la qualité cristalline pourrait à ce titre expliquer le résultat de N. Dilawar ¹⁹ discuté précédemment et pour lequel les auteurs observaient une amorphisation pour des tailles de cristallite d'environ 60 nm soit significativement supérieures à la taille critique rapportée par Wang. Nous pensons que ce comportement est inhérent à la très faible qualité de l'échantillon étudié par les auteurs, estimée par la forte dispersion en taille (± 35 nm) et le profil des spectres Raman témoignant de nombreux défauts.

4.6.2 Considérations thermodynamiques et cinétiques

En se basant sur les similarités entre les processus de fusion et d'amorphisation, il a été proposé que la transformation cristal-amorphe puisse être interprétée comme le processus de fusion induite par des défauts pour des cristaux métastables. Ces derniers sont ainsi amenés au-delà de l'état critique de défauts pour lequel la température de fusion chute en dessous de la température de transition vitreuse ³⁷. L'amorphisation dans l'état solide apparaît lorsque l'augmentation de l'énergie libre de la phase cristalline originelle devient égale ou supérieure à l'énergie libre de l'état amorphe.

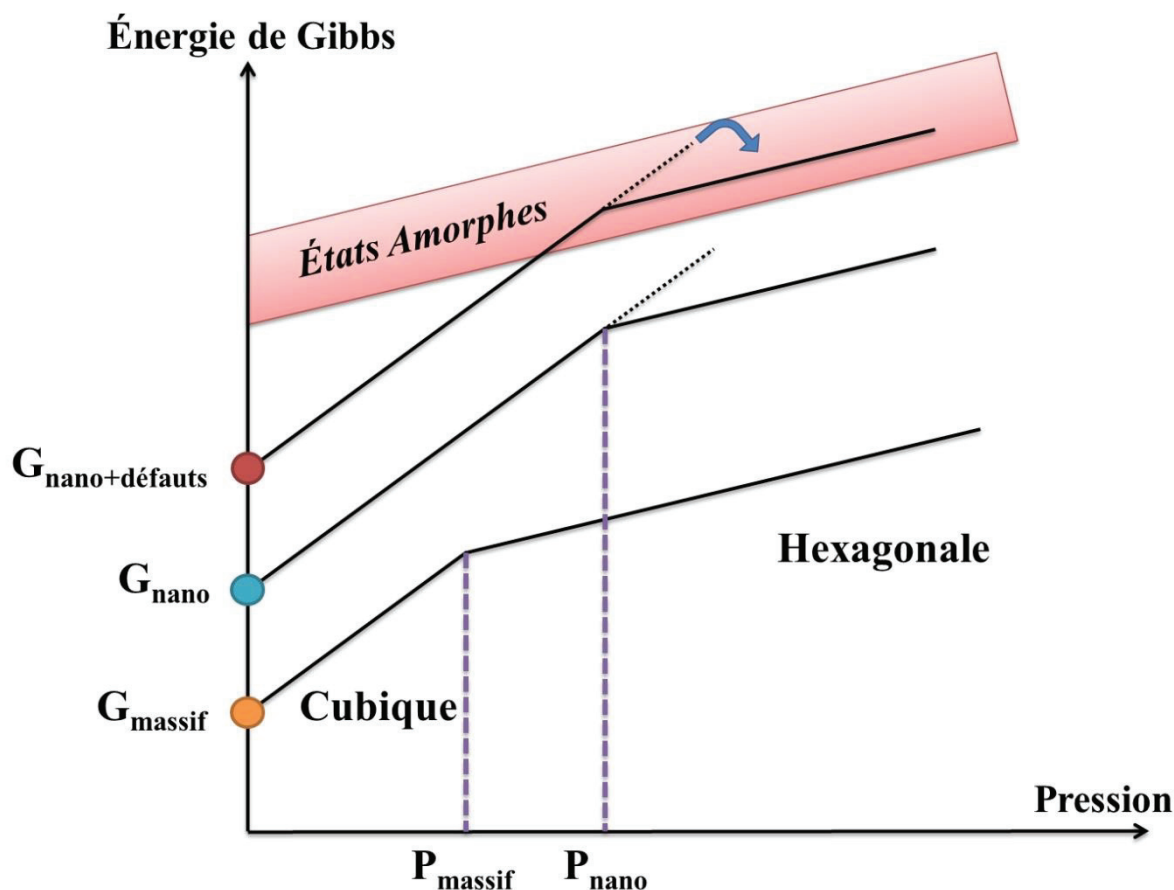


Fig. 4.9: Représentation de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour trois morphologies différentes du même composé (ici Y_2O_3) : matériau massif, nanoparticules et nanoparticules "défectueuse" (défini dans le manuscrit). Les contributions des termes de surfaces conduisent à une augmentation de la pression de transition (pour les nanoparticules) ou à une amorphisation sous pression (nanoparticules "défectueuse").

Afin de mieux se représenter ces considérations ainsi que nos résultats, nous proposons en figure 4.9 une illustration thermodynamique simple des différentes phases d' Y_2O_3 à haute pression. La représentation $G(P)$, largement utilisée dans ce manuscrit, est d'une grande utilité pour comprendre l'influence de la taille et des défauts sur les chemins de transitions à haute pression. Comme nous l'avons décrit au chapitre 2.2, la compression induit une augmentation de l'énergie libre proportionnelle au volume molaire de la phase cubique basse pression. Pour des échantillons massifs et à une pression critique, l'énergie de Gibbs de cette phase égale celle de la phase hexagonale possédant un volume molaire plus faible. La pression thermodynamique ainsi obtenue est de l'ordre de 12 GPa dans Y_2O_3 en phase cubique ⁵.

Lorsque l'échantillon est formé de nanoparticules, une augmentation de la pression de transition est attendue du fait de l'énergie de surface ³⁸⁻⁴⁰. Ceci est vérifié dans nos résultats sur l'échantillon B pour lequel la transition est observée au-dessus de 20 GPa. Suivant cette logique, si l'on considère différents échantillons de nature chimique et de taille identiques, la pression de transition ainsi que la phase haute pression dans ces derniers sont attendues

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

comme étant relativement similaires, étant donné que l'augmentation de l'énergie de surface est identique. Il est cependant récurrent d'observer différents comportements sous pression selon la méthode de synthèse employée. Dans ce cas, l'état de surface agit comme un paramètre essentiel et le recours à une énergie d'interface (à défaut d'énergie de surface) s'impose. Les résultats obtenus sur l'échantillon A illustrent clairement cet effet : un terme d'énergie additionnel, relié aux défauts de surface inhérent à l'état de surface, se doit d'être pris en compte dans le potentiel thermodynamique de Gibbs. Si cette contribution est suffisamment élevée, l'énergie du système sous pression "croise" le domaine d'énergie relatif à des états amorphes à une pression inférieure à la pression thermodynamique de transition C(cristal)→A(cristal). La transition vers un état amorphe devient ainsi plus favorable d'un point de vue énergétique. Notons finalement que la diminution en taille affecte ainsi l'énergie libre non seulement par une augmentation de l'énergie de surface (raisonnement invoqué dans la littérature) mais aussi par une augmentation du terme additionnel relié aux défauts.

En effet au-delà d'une certaine taille de grain, le terme d'interface tend à devenir négligeable vis-à-vis des termes volumiques. Il est important de noter que le coefficient d'adsorption d'ions ou de molécules organiques en surface est fortement augmenté lorsque la taille de nanocristallite diminue^{41,42}. Katari et al. ont par ailleurs montré une augmentation significative du taux de saturation de ligands en surface d'une nanoparticule de faible taille. Au-delà d'une certaine taille de grain, on peut s'attendre à une forte diminution de la réactivité de la surface de Y_2O_3 vis-à-vis de son environnement conduisant ainsi à négliger la contribution du dernier terme $G_{\text{défauts}}$ dans le bilan énergétique.

La description précédente est basée sur des concepts thermodynamiques classiques prenant en compte l'énergie interface au potentiel de Gibbs. Très instructive, elle permet de décrire l'influence de taille de grain sur les transitions induites par pression et plus particulièrement dans l'étude nous concernant, la dépendance en taille de l'amorphisation sous pression. Il est cependant important de ramener cette étude de transition cristal-amorphes dans un cadre plus large et de la relier aux autres procédés d'amorphisation.

La compétition entre la transformation vers une phase cristalline ou vers un état amorphe est gouvernée par un équilibre délicat entre facteurs thermodynamiques et cinétiques. L'amorphisation peut en effet apparaître si la nucléation et/ou la croissance d'une phase cristalline sont entravées d'un point de vue cinétique. Afin de mieux représenter cet aspect, le recours au concept de paysage énergétique des différentes configurations peut s'avérer utile. Ce "paysage" peut être représenté comme un graphique multidimensionnel de l'énergie potentielle (E) correspondant à différents arrangements (d'ordre local ou à longue distance) d'atomes du système et à la nature des liaisons⁴³. Chaque arrangement constitue ainsi une configuration généralement schématisée en 2 ou 3 dimensions comme un graphique de E en fonction des coordonnées généralisées de la configuration. Chaque polymorphe cristallin du système correspond à un minimum profond d'énergie. Lorsque la température ou la pression augmente, un autre polymorphe cristallin devient plus stable conduisant ainsi à une transition polymorphique. Rappelons que la probabilité de transition est gouvernée à la fois par la hauteur de la barrière de potentiel séparant les deux phases, mais aussi par le chemin de

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

transition entre ces derniers, mettant en jeu des ruptures et reformations de liaisons ainsi que le déplacement des coordonnées atomiques relatives. Au-delà de ces puits de potentiel fins et profonds caractérisant l'ordre cristallin, un paysage d'états amorphes (méga-bassin) est formé de nombreux minima peu profonds d'énergie proche, étant séparé de la région de stabilité par des barrières d'énergie relativement faible.

Nous avons représenté en figure 4.10 une possibilité de paysage énergétique à la pression de transition entre les phases cubique et hexagonale pour des nanoparticules d' Y_2O_3 présentant respectivement une haute (échantillon A) et faible (échantillon B) densité de défauts. Dans le dernier cas, les deux minima d'énergie des phases cristallines sont équivalents mais séparés par une forte barrière cinétique. La transition vers un état amorphe est fortement défavorable d'un point de vue énergétique. Dans le cas présentant une forte densité de défauts (échantillon A), le minimum d'énergie des phases cristallines est significativement augmenté. L'énergie du bassin amorphe est en revanche attendue comme n'étant que très peu affectée de par le fait que les états amorphes forment des structures désorganisées et flexibles pour lesquelles les processus de relaxation sont facilités. Finalement, pour une densité critique de défauts, la hauteur de la barrière d'énergie entre les phase cubique et hexagonale peut être amenée à dépasser l'énergie critique de transition cubique-amorphe, résultant ainsi en une transition vers un état amorphe préférentiel d'un point de vue cinétique à une transition C (cub.) – A (hex.).

Pour résumer, deux facteurs critiques ont été identifiés comme gouvernant le processus d'amorphisation : (i) la profondeur des minima d'énergies associés aux différents états cristallins du système et (ii) la hauteur de la barrière d'énergie entre ces états cristallins et le bassin amorphe, cette dernière pouvant être diminuée par la concentration de défauts (induite par dopage, irradiation, etc), l'énergie de surface/interface, la présence de contrainte, etc. Dès lors que cette augmentation d'énergie est suffisante, la structure cristalline initiale peut être déstabilisée au profit d'une nouvelle configuration atomique non-cristalline. Par ailleurs, en sachant que la barrière d'énergie entre deux phases cristallines, présentant une transition de type restructuratif, est élevée en raison des brisures de liaison et déplacements atomiques, l'amorphisation est susceptible d'être facilitée dans de tels matériaux. Notons en revanche que les transitions displacives (avec une barrière d'énergie relativement faible) entre phases cristallines semblent préférentielles sur les transitions cristal-amorphe.

Nos résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec ce modèle. En effet, dans le cas de nanoparticules "nues", l'augmentation du minimum d'énergie ainsi que la diminution de la hauteur de la barrière cinétique n'est pas suffisante pour basculer le système vers un état amorphe. Dans le cas de nanoparticules "défectueuses" en revanche, la combinaison de l'énergie de surface et l'influence des défauts est suffisante pour amener l'extremum de la barrière de potentielle entre états cristallins à une valeur supérieure à celle gouvernant le chemin de transition cristal-amorphe. Comme évoqué précédemment, la transition cubique-hexagonale étant de nature restructurative, elle conduit à la formation de défauts additionnels durant la compression, facilitant ainsi la transformation vers un état amorphe.

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

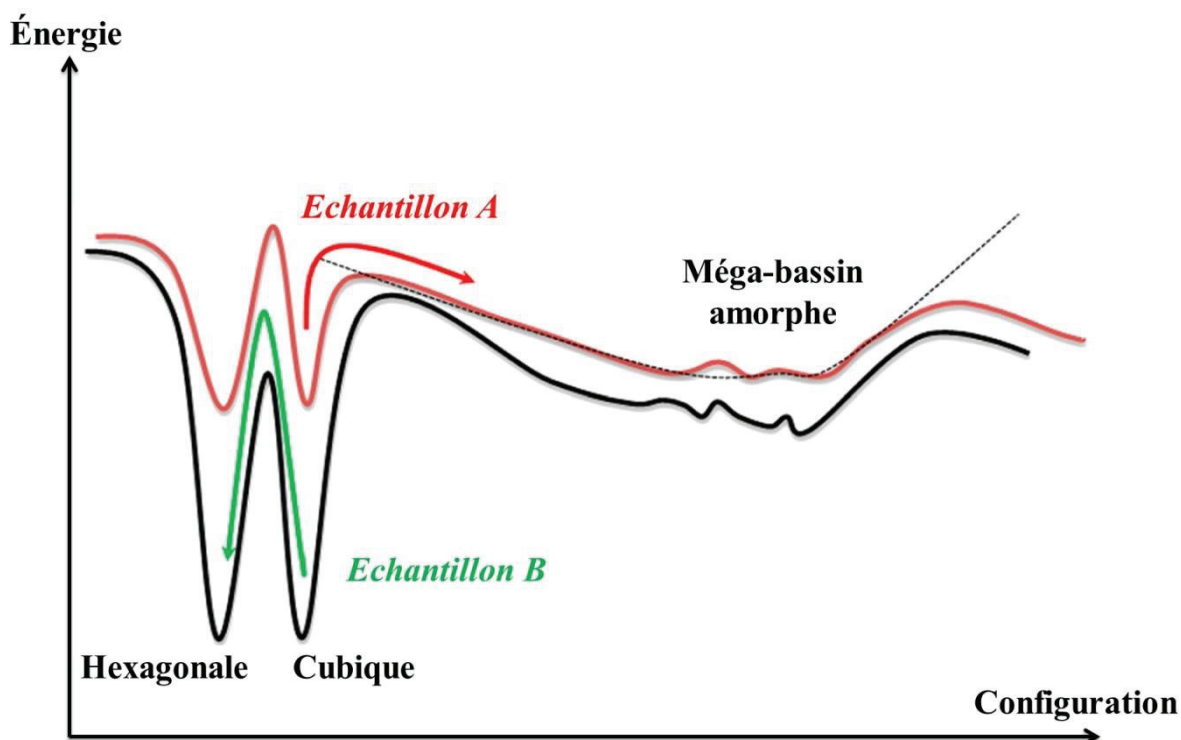


Figure 4.10: Diagramme de paysages énergétiques des deux échantillons d' Y_2O_3 à haute pression. L'échantillon A présente une haute densité de défauts due à la formation d'ions carbonates CO_3^{2-} en surface. Sous pression la transformation vers un amorphe est favorable d'un point de vue cinétique pour cet échantillon. Une transition cristal-cristal a en revanche lieu dans l'échantillon B présentant une faible densité de défauts

D'un point de vue plus général, les concepts précédents s'appliquent aussi aux autres processus d'amorphisation, tels que l'amorphisation induite par irradiations (métamictisation), pour laquelle il a été montré qu'elle n'apparaissait que lorsqu'une concentration critique de défauts était atteinte.⁴⁴ L'influence des défauts sur l'amorphisation de nanoparticules a été rapporté dans de précédentes études expérimentales d'irradiation^{45,46}. En fonction de la dose d'irradiation, des défauts ponctuels (lacunes d'oxygène⁴⁷, ...) ou étendus (sous forme de complexe ou plans lacunaires⁴⁸) ainsi que des contraintes dans le réseau sont accumulés dans la structure et augmente l'énergie libre du matériau cristallin, résultant à terme en la formation d'une phase métastable de haute énergie. Notons qu'à faible dose d'irradiation la distribution des centres de contraintes suggère une nucléation autour de défauts ponctuels. Une fois que ces derniers ont transité vers un état amorphe, l'interface amorphe-cristal conduit à une croissance de la phase amorphe dans tout l'échantillon³⁷. Le cas de l'oxyde de zirconium ZrO_2 (zircone) est particulièrement intéressant. Dans ZrO_2 massif, l'irradiation par des ions induit une transformation de la phase initiale monoclinique vers une phase cubique ou tétragonale⁴⁹ (phase haute pression). Dans le cadre de notre interprétation précédente, cela sous-entend que la phase monoclinique est de plus en plus déstabilisée vis-à-vis des phases cubiques ou tétragonales en raison d'une accumulation de défauts. Cependant, l'augmentation de l'énergie n'est pas suffisante pour surpasser la barrière d'énergie relative à la transition vers un état amorphe. La situation est en revanche différente pour un échantillon

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

nanométrique de ZrO_2 (3nm), pour lequel une amorphisation par irradiation est observée ⁴⁶. Ainsi la combinaison de l'effet de taille et de la densité de défauts joue un rôle crucial dans l'amorphisation de la zircone nanométrique, matériau connu comme étant l'une des céramiques les plus résistantes aux radiations. Dans ce cas l'énergie de surface et l'énergie des défauts contribuent de façons complémentaires à amener la barrière cinétique (entre état cristallin et état amorphe) à une valeur suffisamment faible pour promouvoir un état amorphe.

Le broyage mécanique d'échantillons massifs par des billes en acier ("ball-milling") est une technique de synthèse de nanoparticules (par voie physique) ⁵⁰ particulièrement intéressante dans le cadre de cette discussion car elle induit non seulement une diminution de la taille de grains mais aussi introduit (de manière souhaitée ou non) une certaine densité de défauts. Cette technique est notamment reconnue comme pouvant produire des nanoparticules amorphes. Ainsi, lorsque la concentration de défauts induits par le broyage est suffisamment importante, une amorphisation de l'état solide peut apparaître ⁵¹. Il est intéressant de noter qu' Y_2O_3 et ZrO_2 s'amorphisent durant un broyage mécanique ^{51,52}, processus encore relié à une augmentation d'énergie due à la contribution de l'énergie de surface et des défauts+énergie élastique. Finalement, indépendamment du type de procédé d'amorphisation (induit par la pression, les radiations ou mécaniquement), le modèle thermodynamique sous-jacent est identique. Nous nous devons cependant de noter, que dans certains cas, la relaxation des défauts est plus efficace dans un nanomatériau que dans son homologue massif en raison de la proximité des surfaces libres ⁵³ (notamment dans le cas de nano-fils). Dans ces situations, une densité critique de défauts peut être difficile à obtenir et donc l'absence d'états amorphes peut être rencontrée.

4.7 Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons étudié le polymorphisme à haute pression de l'oxyde d'yttrium nanométrique par spectroscopie Raman. Nous nous sommes attachés à étudier l'influence de l'état de surface sur le mécanisme d'amorphisation sous pression indépendamment d'effets reliés à la taille ou à la synthèse de l'échantillon. Pour ce faire, deux échantillons différents ont été utilisés, provenant d'une même fournée de nanoparticules d' Y_2O_3 mais conservés sous des environnements différents. Dans le premier échantillon (A) conservé sous atmosphère ambiante, une amorphisation sous pression a été observée aux alentours de 17-22.5 GPa. Le second échantillon, conservé sous atmosphère inerte d'Argon, a cependant révélé une transition C (cub.) \rightarrow A (hex.) entre 17 et 25 GPa lors de la compression. La décompression à pression ambiante voit apparaître une transition A (hex.) \rightarrow B (mono.).

Les différences de comportements sous pression ont été expliquées en termes de différence de chimie de surface. En effet, les mesures de FTIR ont permis de révéler une adsorption importante d'ions CO_3^{2-} dans les nanoparticules exposées à l'atmosphère, tandis qu'aucune carbonatation n'est observée dans les échantillons conservés sous atmosphère argon. Au-delà de l'existence d'une taille de nanocristaux critique (aucune amorphisation sous pression n'est observée dans le matériau massif), nous avons mis en évidence la

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d' Y_2O_3

nécessité d'une densité de défauts critique pour obtenir un état amorphe durant la compression. Dans le cas présent, une densité de défaut initiale est induite par la formation en surface de carbonate puis un degré critique de défauts est atteint lors de la transition reconstructive du système, cette dernière générant une densité de défauts supplémentaire. Ce phénomène est attendu comme d'autant plus favorable pour des nanoparticules de faible taille (sans contrôle de l'état de surface) en raison de l'efficacité du processus d'adsorption à ces échelles. Ce résultat illustre parfaitement la nécessité de contrôler la voie de synthèse à ces échelles, chose rarement suivie dans la littérature. A titre d'exemple parmi les deux études rapportant une amorphisation sous pression dans Y_2O_3 nanométrique, soit les échantillons étudiés sont simplement achetés ¹⁹ et n'ont subis ni traitement ni caractérisation de surface, soit la voie de synthèse n'est simplement pas spécifiée ¹⁷. Notons enfin que le processus conduisant à une modification de l'état de surface n'est pas exclusivement réservé à l'adsorption de carbonates mais sera fortement dépendant de la voie de synthèse utilisée (introduction de défauts par broyage, etc.).

L'amorphisation sous pression décrite durant ce chapitre peut être mise en relation avec les autres processus d'amorphisation en considérant le concept de paysage énergétique. En effet le couplage de l'énergie élastique induite par la haute pression et de l'énergie d'interface (surface et défauts) nous permet d'explorer les différentes configurations structurales, incluant notamment la transition favorable (d'un point de vue énergétique) vers un méga-bassin d'états amorphes. De façon similaire ce concept peut être étendu aux nanoparticules soumises à un broyage mécanique ou à une irradiation, l'aspect du paysage énergétique étant dépendant de l'énergie de surface (relié à la taille de nanocristallite) et à la concentration de défauts. L'effet de taille est donc un paramètre nécessaire mais non suffisant et les deux conditions précédentes doivent être vérifiées pour observer une transition cristal-amorphe. Notons finalement qu'un tel concept peut être envisagé comme généralisable à d'autres composés mauvais formateurs de verre dans leur forme massive (par exemple pour ZrO_2)

Les conclusions précédentes sont extrêmement intéressantes et de façon analogue à TiO_2 (partie 2.5), suggèrent la possibilité d'orienter le chemin de transition de ces nanoparticules via le contrôle de ces deux paramètres que sont la taille et la densité de défauts. L'exploration de nouveaux paysages énergétiques devient ainsi envisageable et offre de nouvelles perspectives (théoriques ou en vue d'applications) quant à l'obtention de phases innovantes dans ces composés.

Références du chapitre 4:

1. O'Connor, B. H. & Valentine, T. M. A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide. *Acta Crystallogr. B* **25**, 2140–2144 (1969).
2. Husson, E., Proust, C., Gillet, P. & Itié, J. P. Phase transitions in yttrium oxide at high pressure studied by Raman spectroscopy. *Mater. Res. Bull.* **34**, 2085–2092 (1999).

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

3. Hémon, S. *et al.* Influence of the grain size: yttrium oxide irradiated with swift heavy ions. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interactions Mater. Atoms* **146**, 443–448 (1998).
4. Repelin, Y., Proust, C., Husson, E. & Beny, J. M. Vibrational Spectroscopy of the C-Form of Yttrium Sesquioxide. *J. Solid State Chem.* **118**, 163–169 (1995).
5. Wang, L. *et al.* High-pressure induced phase transitions of Y₂O₃ and Y₂O₃:Eu³⁺. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061921 (2009).
6. Foex, M. Recherche sur le point de fusion de l'oxyde d'yttrium. *High Temp.-High Press.* **9**, 267 (1977).
7. Hennet, L. *et al.* Melting behavior of levitated Y₂O₃. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3305 (2003).
8. Schneider, S. J. Cooperative determination of the melting point of alumina. *Pure Appl. Chem.* **21**, 115–122 (1970).
9. FOEX, M. & TRAVERSE, J. INVESTIGATIONS ABOUT CRISTALLINE TRANSFORMATION IN RARE EARTHS SESQUIOXIDES AT HIGH TEMPERATURES. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **3**, 429–& (1966).
10. Swamy, V., Dubrovinskaya, N. & Dubrovinsky, L. S. High-temperature powder x-ray diffraction of yttria to melting point. *J. Mater. Res.* **14**, 456–459 (1999).
11. Katagiri, S., Ishizawa, N. & Marumo, F. A new high temperature modification of face-centered cubic Y₂O₃. *Powder Diffr.* **8**, 60–60 (1993).
12. Atou, T., Kusaba, K., Fukuoka, K., Kikuchi, M. & Syono, Y. Shock-induced phase transition of M₂O₃ (M = Sc, Y, Sm, Gd, and In)-type compounds. *J. Solid State Chem.* **89**, 378–384 (1990).
13. Ma, Y. *et al.* Pressure-induced structure phase transition on Y₂O₃. *Nucl Technol* **25**, 841 (2002).
14. Hoekstra, H. R. & Gingerich, K. A. High-Pressure B-Type Polymorphs of Some Rare-Earth Sesquioxides. *Science* **146**, 1163–1164 (1964).
15. Dilawar, N. *et al.* A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *Mater. Charact.* **59**, 462–467 (2008).
16. Bai, X. *et al.* Effects of High Pressure on the Luminescent Properties of Nanocrystalline and Bulk Y₂O₃:Eu³⁺. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1404–1409 (2008).
17. Wang, L. *et al.* Size-Dependent Amorphization of Nanoscale Y₂O₃ at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
18. Halevy, I. *et al.* Pressure-induced structural phase transitions in Y₂O₃ sesquioxide. *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012003 (2010).
19. Dilawar, N. *et al.* Anomalous high pressure behaviour in nanosized rare earth sesquioxides. *Nanotechnology* **19**, 115703 (2008).
20. Sikka, S. K. & Sharma, S. M. Close packing and pressure-induced amorphization. *Curr. Sci.* **63**, 317–320
21. Sikka, S. K., Sharma, S. M. & Chidambaram, R. Steric constraints: A powerful criterion to predict the onset of phase transitions in molecular solids under pressure. *AIP Conf. Proc.* **309**, 213–216 (1994).
22. Greaves, N. & Meneau, F. Probing the dynamics of instability in zeolitic materials. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S3459–S3472 (2004).
23. Haines, J. *et al.* Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward 'Perfect' Glasses. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12333–12338 (2009).
24. Winterer, M., Nitsche, R. & Hahn, H. Local structure in nanocrystalline ZrO₂ and Y₂O₃ by EXAFS. *Nanostructured Mater.* **9**, 397–400 (1997).
25. Chen, L., Zhang, J., Lu, S., Ren, X. & Wang, X. On the energy transfer from nanocrystalline ZnS to Tb³⁺ ions confined in reverse micelles. *Chem. Phys. Lett.* **409**, 144–148 (2005).
26. Bazzi, R. *et al.* Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu₂O₃, Gd₂O₃:Eu, and Y₂O₃:Eu. *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 191–197 (2004).
27. Pandey, A., Pandey, A., Roy, M. K. & Verma, H. C. Sol-gel synthesis and characterization of Eu³⁺/Y₂O₃ nanophosphors by an alkoxide precursor. *Mater. Chem. Phys.* **96**, 466–470 (2006).
28. Seaverson, L. M., LUO, S.-Q., CHIEN, P.-L. & McClelland, J. F. Carbonate Associated with Hydroxide Sol-Gel Processing of Yttria. *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 423–429 (1986).

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

29. Traina, C. A. & Schwartz, J. Surface Modification of Y₂O₃ Nanoparticles. *Langmuir* **23**, 9158–9161 (2007).
30. Gougousi, T., Niu, D., Ashcraft, R. W. & Parsons, G. N. Carbonate formation during post-deposition ambient exposure of high-k dielectrics. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3543 (2003).
31. Hubert-Pfalzgraf, L. G. & Daniele, S. From molecules to materials: some examples in yttrium and lanthanide chemistry : Science des matériaux/Material Sciences. *Comptes Rendus Chim.* **7**, 521–527
32. Le Luyer, C., García-Murillo, A., Bernstein, E. & Mugnier, J. Waveguide Raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films. *J. Raman Spectrosc.* **34**, 234–239 (2003).
33. Deutsch, S. High pressure phase transformations in polycrystalline yttrium oxide. (2012). at <<http://mss3.libraries.rutgers.edu/dlr/showfed.php?pid=rutgers-lib:38748>>
34. Aghazadeh, M., Ghaemi, M., Nozad Golikand, A., Yousefi, T. & Jangju, E. Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared by Heat Treatment of Cathodically Grown Yttrium Hydroxide. *ISRN Ceram.* **2011**, 1–6 (2011).
35. Busca, G. & Lorenzelli, V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Mater. Chem.* **7**, 89–126 (1982).
36. Bolis, V., Magnacca, G., Cerrato, G. & Morterra, C. Microcalorimetric and IR-spectroscopic study of the room temperature adsorption of CO₂ on pure and sulphated t-ZrO₂. *Thermochim. Acta* **379**, 147–161 (2001).
37. Gong, W. L., Wang, L. M., Ewing, R. C. & Zhang, J. Electron-irradiation-and ion-beam-induced amorphization of coesite. *Phys. Rev. B* **54**, 3800 (1996).
38. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals. *Science* **265**, 373–376 (1994).
39. Jiang, J. Z. *et al.* Structural stability in nanocrystalline ZnO. *EPL Eur. Lett.* **50**, 48 (2000).
40. San-Miguel, A. Nanomaterials under high-pressure. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 876–889 (2006).
41. Nelson, Y. M., Lion, L. W., Ghiorse, W. C. & Shuler, M. L. Production of biogenic Mn oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb adsorption characteristics. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 175–180
42. Zhang, H., Penn, R. L., Hamers, R. J. & Banfield, J. F. Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces of Nanocrystalline Particles. *J. Phys. Chem. B* **103**, 4656–4662 (1999).
43. Wales, D. *Energy Landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. (Cambridge University Press, 2003).
44. Douillard, L. & Duraud, J. P. Amorphization of α -Quartz under Irradiation. *J. Phys. III* **6**, 1677–1687 (1996).
45. Lacroix, B. *Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d'ions dans les films minces d'oxyde d'yttrium Y₂O₃*. (Poitiers, 2009). at <<http://www.theses.fr/2009POIT2314>>
46. Meldrum, A., Boatner, L. A. & Ewing, R. C. Nanocrystalline zirconia can be amorphized by ion irradiation. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 025503 (2002).
47. Kittiratanawasin, L. *et al.* Atomistic simulations of radiation induced defect formation in the Er₂O₃ sesquioxide. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interactions Mater. Atoms* **266**, 2691–2697
48. Paumier, F. & Gaboriaud, R. J. Interfacial reactions in Y₂O₃ thin films deposited on Si(100). *Thin Solid Films* **441**, 307–310 (2003).
49. Sickafus, K. E. *et al.* Radiation damage effects in zirconia. *J. Nucl. Mater.* **274**, 66–77 (1999).
50. Prasad Yadav, T., Manohar Yadav, R. & Pratap Singh, D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 22–48 (2012).
51. Šepelák, V., Bégin-Colin, S. & Le Caër, G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalton Trans. Camb. Engl.* **2003** **41**, 11927–11948 (2012).
52. Scholz, G. *et al.* Local structural orders in nanostructured Al₂O₃ prepared by high-energy ball milling. *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2101 (2002).
53. Perillat-Merceroz, G. *et al.* Structural recovery of ion implanted ZnO nanowires. *J. Appl. Phys.* **111**, 083524–083524–5 (2012).

4. Influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression d'Y₂O₃

Chapitre 5

Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Sommaire

5.1	Généralités autour de ZnO.....	75
5.2	Comportement sous pression dans la littérature	79
5.2.1	Description structurale de ZnO.....	79
5.2.2	Comportement sous pression d'un échantillon massif	80
5.2.3	Echantillon nanométrique	83
5.2.4	Un effet de taille dans la littérature mais	89
5.3	Méthodes de synthèses et caractérisations	92
5.3.1	Voie physique.....	93
5.3.2	Voie chimique.....	96
5.3.3	Comparaisons de la luminescence excitonique	100
5.3.4	La spectroscopie Raman dans l'oxyde de zinc ZnO	101
5.3.4.1	Les modes de vibration de la structure wurtzite	101
5.3.4.2	Mesures Raman à conditions ambiantes	102
5.3.4.3	Conclusions sur la signature Raman de la densité de défauts	106
5.4	Mesures de spectroscopie Raman sous hautes pressions	110
5.5	Identification de la signature Raman à haute pression	117
5.5.1	Polymorphes de ZnO.....	117
5.5.2	Diffusion Raman de la densité d'états de phonons induit par le désordre cristallin	124
5.6	Discussion de la pression de transition.....	126
5.7	Conclusion.....	131
	Références du chapitre 5 :.....	132

Les conclusions obtenues en amont dans ce manuscrit (pour Y_2O_3 et TiO_2) suggéraient la nécessité de prendre en compte non plus l'énergie de surface, mais une énergie d'interface ajoutant la contribution de l'état de surface (défauts, ligands, etc.) à l'énergie libre de Gibbs. Notre intérêt d'étendre notre prospection sur l'oxyde de zinc réside dans la grande difficulté de contrôler les défauts de cristallinité et de surface dans ce matériau aux échelles nanométriques. De plus de nombreuses modifications du comportement sous pression de ZnO sont rapportées dans la littérature et principalement discutées en termes d'énergie de surface. Notre objectif dans cette étude sera d'étudier l'influence de l'état de surface de ZnO nanométrique sur le polymorphisme sous pression de ce dernier en s'astreignant d'un effet de taille. Dans ce but nous allons comparer l'étude sous pression de divers échantillons d'oxyde de zinc obtenus par des voies de synthèse différentes (afin de varier la contribution de l'énergie d'interface) mais centrés autour d'une même taille. Nous présenterons dans un premier temps les généralités et principaux enjeux autour de l'oxyde de zinc, ces derniers étant en partie reliés à la grande stabilité des défauts de ce matériau. Nous discuterons ensuite des différents résultats de la littérature reliés à l'étude de nanoparticules de ZnO sous pression et identifierons les paramètres pertinents à approfondir.

5.1 Généralités autour de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semiconducteur de type II-VI possédant un large panel de propriétés reconnues depuis plusieurs siècles. On peut entre-autres noter son utilisation dans des domaines aussi variés que la cosmétique, dans les crèmes solaires (en raison de sa très bonne absorption dans l'UV), dans les peintures de toitures, en tant que pigment, comme piézo-électrique, capteur de gaz, etc ¹⁻³. Depuis une dizaine d'année, ZnO a suscité un important regain d'intérêt scientifique, notamment en raison des perspectives offertes par son utilisation dans les domaines de l'optoélectronique, de la spintronique et des nanotechnologies ⁴⁻⁶. De par son large gap (3.4 eV à température ambiante) et son émission dans l'ultraviolet (autour de 374 nm), ZnO est en effet un candidat idéal pour des systèmes optoélectroniques tels que les diodes UV ou laser ⁷ et constitue une alternative prometteuse à l'utilisation de nitrure de gallium (GaN) en raison de sa faible toxicité et de son faible coût.

Les propriétés extrêmement attrayantes relatives aux nanoparticules d'oxyde de zinc sont cependant limitées par la présence difficilement contrôlable de défauts dans ces dernières. Ces défauts non intentionnellement introduits lors de la synthèse peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité (atomes interstitiels, lacunes ou bien défauts étendus tels que des dislocations, défauts de stoechiométrie ou encore la présence de molécules adsorbées à la surface agissant comme un défaut ponctuel de surface. Notons à ce titre que la brisure de symétrie en surface d'une nanoparticule conduit à définir la surface comme un défaut étendu. La compréhension de ces défauts ainsi que leur influence sur les propriétés optiques et électroniques a été considérablement étudiée dans la littérature ⁸⁻¹¹.

Concernant les défauts ponctuels de cristallinité dans les agrégats de ZnO (de type Schottky et Frenkel), les lacunes d'oxygène (V_O) et de zinc (V_Zn) ainsi que les zinks interstitiels (Zn_i) sont prévus comme étant les plus stables ¹²⁻¹⁴. Il est reconnu que lors de la synthèse de matériaux d'oxydes covalents tels que ZnO, la stoechiométrie nominale n'est que

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

rarement respectée. Ce phénomène se comprend aisément en analysant la phase de germination des nanoparticules durant une synthèse dite à l'équilibre. L'analyse de l'énergie de formation des différents dimères accessibles en présence de Zn et O conduit en effet à observer : une grande stabilité de la réaction $O + O \rightarrow O_2$ (5.12 eV¹⁵); une très forte probabilité de dissociation de Zn_2 : $Zn + Zn \leftarrow Zn_2$ (1.29 eV¹⁶), introduisant ainsi un excès de zinc dans la réaction; une probabilité équivalente de formation et dissociation du complexe ZnO: $Zn + O \leftrightarrow ZnO$ et $O + Zn \leftrightarrow ZnO$ (3.60 eV¹⁷). Finalement, le bilan de la réaction étant de 3 Zn, 1 O et 1 ZnO, les nanoparticules obtenues lors de la synthèse sont attendues comme étant favorablement sous stœchiométrique en oxygène. Une synthèse hors équilibre telle que la synthèse LECBD présentée en partie 5.3.1 permet à ce titre de modifier ce point. La grande stabilité des défauts de stœchiométrie post-synthèse est reliée à la très faible diffusion des atomes d'oxygène de la surface vers le cœur de la nanoparticule en raison d'une barrière de Mott, entraînant ainsi de grandes difficultés à compenser les défauts de stœchiométrie dans ZnO lors de recuits sous oxygène par exemple. La limitation imposée par la barrière de Mott peut cependant être contournée dans les synthèses par voie dites chimique par une modification du PH (revenant à déplacer le niveau de Fermi dans le gap). Cette méthode peut cependant conduire à une forte pollution de la surface de l'échantillon par les agents utilisés pour abaisser le PH. Cette difficulté à contrôler la stœchiométrie dans ZnO conduit à la formation d'une couche stable d'oxyde à la surface du zinc lors de son exposition à l'air (notamment à l'origine de l'emploi de zinc dans les toitures ou les avions).

Les défauts de surface sont essentiellement reliés au fait que les plans de charge en surface (chargés négativement ou positivement) de la nanoparticule théorique (par construction de Wulff) sont stabilisés dans le cas réel par reconstruction de surface ou bien par adsorption des molécules environnantes (passivation) telles que CO ou H¹⁸. Cette propriété est à l'origine de l'utilisation de ZnO comme capteur de différents gaz tel que O₂, H₂O, N₂O, CO, etc^{2,18-20}. Notons à ce titre que le phénomène d'oxydation naturelle lors de l'exposition d'un échantillon non passivé à l'air libre sera fortement lié à la création de défauts de cristallinité (lacunes atomes interstitiels et leurs différents complexes). Le mécanisme associé est décrit par la théorie de Mott²¹ et illustre la création de défauts de cristallinité dans la proche surface de la nanoparticule lors de la migration des cations Zn²⁺ vers la surface afin de s'oxyder. Les applications inhérentes aux nanoparticules d'oxyde de zinc étant fortement dépendantes des défauts, le contrôle de ces derniers durant l'étape de synthèse constitue un enjeu déterminant.

Au même titre que les nanostructures en général, les nanoparticules de ZnO sont généralement synthétisées suivant deux types de méthode à savoir la synthèse dite "chimique", ayant généralement lieu en milieu liquide ainsi que par voie de synthèse dite "physique".

La première voie de synthèse est généralement la plus utilisée, notamment de par le fait qu'elle permet de synthétiser en grande quantité et à faible coût des nanoparticules de ZnO de taille et de forme contrôlée (via un contrôle du PH, de la température, etc^{22,23}). Cette méthode de synthèse se heurte cependant à une problématique majeure car l'interaction des plans de charges en surface de la nanoparticule avec le solvant (formation de ligands, interaction dipolaire entre solvant et plans de charges) induit une forte modification de l'état de surface. En effet l'adsorption est généralement inhomogène et dépend fortement de

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

l'interaction entre le milieu et la surface considérée^{18,24}. La surface synthétisée ne correspond alors plus à la surface intrinsèque des nanoparticules. Une contamination par les résidus des précurseurs par ailleurs hautement probable.

Les méthodes de synthèse de nanoparticules par voie dite physique peuvent se regrouper dans deux approches de synthèse à savoir top-down (broyage mécanique) et bottom-up (CVD, LECBD, ...). La technique de broyage mécanique (ex : broyeur planétaire) sera rediscutée ultérieurement mais précisons dès maintenant qu'elle induit généralement de nombreuses contraintes résiduelles²⁵ et joints de grains ainsi que la formation de défauts plus ou moins étendus^{26,27} dans la nanoparticule. Par ailleurs, un temps prolongé de broyage du matériaux peut conduire à la contamination de ce dernier par les composés du système de broyage (billes ou enceintes)²⁷⁻²⁹. Les voies de synthèses physiques de type bottom-up telles que la LECBD (décrite en partie 5.3.1), la MBE ou la CVD, consistent à synthétiser des nanoparticules (NPs) sous vide de telle sorte que la surface puisse se reconstruire librement et s'affranchisse de ligands. Bien que la surface des NPs soit généralement mieux définie (que pour des voies de synthèses chimiques), les nanoparticules obtenues par ces voies physiques comportent généralement de nombreux défauts de volumes, par exemple des lacunes d'oxygène. La description des mécanismes en œuvre sera abordée en partie 5.3.1 (synthèse PLYRA). Finalement, cette approche de synthèse nécessite des dispositifs coûteux et complexes, ne permettant généralement pas de produire de produire des nanoparticules en grande quantité.

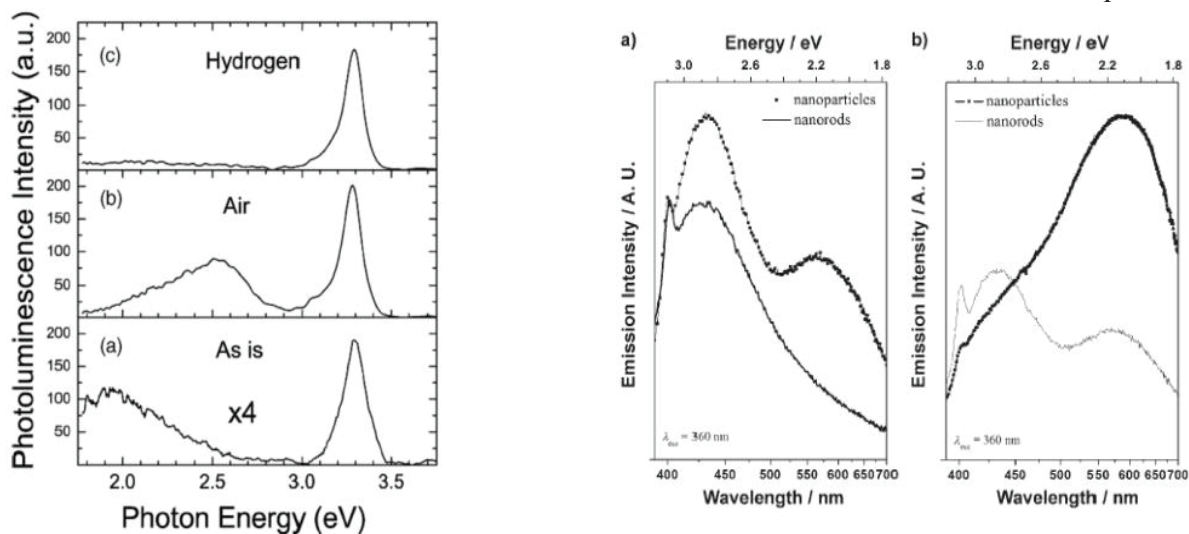


Figure 5.1 : Comparaison de l'émission de nanoparticules de tailles similaires mais de synthèses différentes. A gauche : Luminescence de nanoparticules synthétisées par ablation laser après différents traitements (sans traitement, recuit à l'air ou sous hydrogène). A droite : Luminescence de nanoparticules et nano-piliers synthétisés en chimie organométalliques avec différents solvants. D'après³⁰ et³¹ respectivement.

De ce qu'il précède, selon le type de synthèse employé, un même composé à une taille donnée pourra présenter différents types de défauts³² et donc différentes propriétés physiques. Cette différence peut à titre d'exemple être observée sur la figure 5.1 dans laquelle des nanoparticules de ZnO d'environ 5 nm synthétisées par voie chimique³¹ présentent des

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

propriétés de luminescence dans le visible différentes de celles synthétisées par voie physique (ablation laser)³⁰. Ces différences sont reliées à la présence de ligands en surface ou de défauts de cristallinité n'étant pas contrôlés dans la synthèse de ce type de système.

Ces observations rejoignent fortement les considérations développées dans le chapitre précédent et conduisent naturellement à se demander si différents échantillons nanométriques de ZnO de taille similaire mais obtenus via des synthèses différentes ne doivent pas être considérés comme deux matériaux (sensiblement) différents.

L'étude de ZnO sous haute pression est, d'un point de vue application, fortement reliée à l'obtention d'un dopage de type p dans ce matériau. En effet, au-delà des applications citées précédemment, l'un des grands enjeux actuels repose sur l'intégration de ZnO dans des dispositifs optoélectroniques. Dans ce but, l'obtention de ZnO dopé de type n et p est indispensable. En raison d'écarts de stœchiométrie (hautement probable d'un point de vue thermodynamique dans les oxydes) induisant des lacunes d'oxygène (VO) ou des atomes de zinc interstitiel (Zni), ZnO dans sa structure hexagonale de type wurtzite (phase stable à conditions ambiantes) présente naturellement un dopage de type n. Des échantillons non dopés de ZnO peuvent ainsi présenter des densités de porteur de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} ³³. De nombreux débats ont cependant porté sur la nature d'un tel dopage et ont mis en doute la participation des Zni et VO³⁴ au profit d'impuretés (introduites involontairement) telles que l'intercalation d'hydrogène dans les interstices. Ces impuretés ne sont pas imputables aux méthodes de synthèses dans le sens où l'hydrogène est toujours présent dans toutes les techniques de synthèse et peut aisément diffuser dans le réseau en raison de sa grande mobilité. Notons que le rôle de l'hydrogène dans ZnO est particulier vis-à-vis des autres semi-conducteurs car contrairement à ces derniers où H est amphotérique (c'est-à-dire agit comme un donneur ou un accepteur d'électron), l'hydrogène dans ZnO se comporte tout le temps comme un donneur³⁵ et ne peut pas s'autocompenser.

L'obtention d'un dopage de type p est en revanche beaucoup plus compliquée, notamment en raison de problèmes de solubilité³⁶, par la présence d'impuretés créant des niveaux profonds dans le gap (peu propice à la conductivité) et par le fait qu'il doit compenser le dopage de type n naturellement présent. De nombreuses études ont envisagé la substitution des sites Zn et O par des éléments du groupe I (Li, Na) ou du groupe V (N, P, As) respectivement. Cependant, bien que l'implantation d'azote (via une source telle que NO, N₂O₂ ou NH₃) ait été décrite comme le meilleur candidat, à l'heure actuelle aucune méthode fiable et reproductible n'a été établie pour l'obtention de ZnO type-p dans sa structure wurtzite, limitant ainsi grandement l'insertion de ZnO dans des dispositifs optoélectroniques basés sur des jonctions p-n.³⁷

Il a cependant été envisagé que la phase haute pression de ZnO (cubique de type NaCl) serait théoriquement favorable à un dopage de type p, notamment en raison de sa structure électronique ainsi que par son aptitude à incorporer davantage de dopants et de défauts (lacunes de zinc). Cette perspective a ainsi motivé de nombreuses études sous pression dans le but de stabiliser à condition ambiante cette phase haute pression.

En conclusion, un important effort de recherche a été effectué depuis plusieurs années sur le comportement sous pression de l'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique. Cet engouement est suscité non seulement par la perspective de nouvelles applications (notamment le dopage de type p) mais aussi d'un point de vue plus fondamental sur la compréhension des mécanismes de transitions sous pression de ce type de matériaux. Dans le cadre de notre étude, l'un des aspects déterminants dans notre choix de ce matériau réside dans la grande stabilité et complexité (difficilement contrôlables) des défauts de ZnO à l'échelle nanométrique. Comme discuté précédemment, le contrôle de ces défauts lors de la synthèse de ZnO nanométrique ainsi que les différences de propriétés physiques observées selon le type de synthèse utilisée ne peuvent être négligées. Ces considérations bien connues des communautés relatives aux synthèses d'agrégats sont en revanche, significativement moins discutées dans les études haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique.

Nous présenterons dans ce qui suit les résultats obtenus dans la littérature sur l'étude sous haute pression de ce matériau (en poudre et à l'échelle nanométrique). Nous nous attacherons à porter un jugement critique à propos des propriétés physiques originales observées dans les nanoparticules d'oxyde de zinc et attribuées intrinsèquement à un effet de taille. Forts des conclusions observées, nous proposerons une étude sous haute pression comparant le polymorphisme sous pression de différentes nanoparticules obtenues par des voies de synthèses différentes et étant plus ou moins défectueuses.

5.2 Comportement sous pression dans la littérature

5.2.1 Description structurale de ZnO

Les composés binaires semi-conducteurs de type II-VI cristallisent généralement dans une structure hexagonale de type wurtzite (B4) ou dans une structure cubique zinc blende (B3). L'oxyde de zinc cristallise à conditions ambiantes dans une structure wurtzite mais d'autres polymorphes de ZnO peuvent être obtenus-

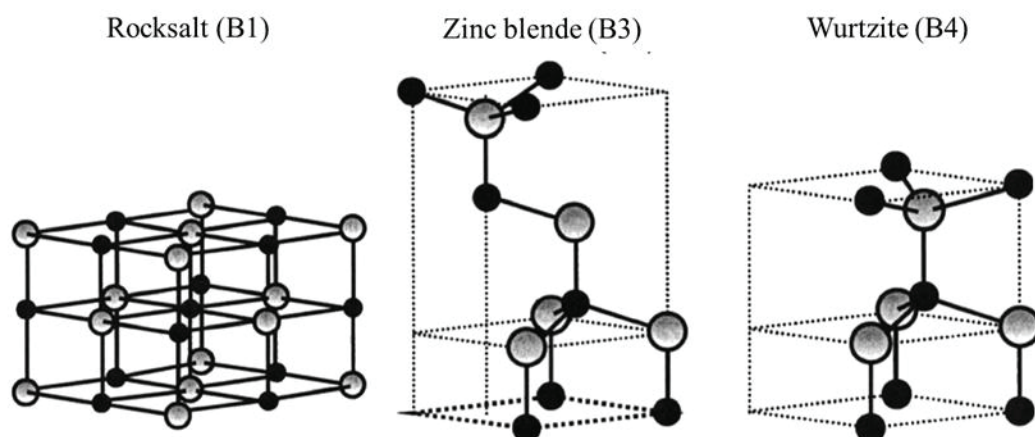


Figure 5.2: Représentations des structures : NaCl (rs), zinc blende (zb) et wurtzite (wz). Les sphères grises et noires désignent respectivement les atomes de Zn et d'O.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ (226) et possède une maille base hexagonale définie par deux paramètres de maille a ($\sim 3.250 \text{ \AA}$) et c ($\sim 5.204 \text{ \AA}$)³⁸ reliés dans une structure wurtzite "idéale" par le ratio $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. La structure est formée de deux sous réseaux hexagonaux interpénétrés, chacun d'entre eux étant formé d'un type d'atome (respectivement anions et cations), décalés l'un par rapport à l'autre selon l'axe c d'une quantité $u = 0.375c$ (dans une structure idéale). Dans un cristal réel, la structure dévie de son arrangement idéal en raison de la différence d'électronégativité entre le zinc et l'oxygène (témoignant de l'ionicté de la liaison Zn-O) et affecte ainsi le ratio c/a ou la valeur de u . Il est cependant intéressant de noter qu'en raison d'interaction polaire à longue portée, bien que le ratio c/a et le paramètre u tendent à s'écarter de leur valeur idéale, une forte corrélation demeure entre ces derniers :

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4}.^6 \quad (5.1)$$

Le paramètre u peut ainsi être vu comme une caractérisation de l'anisotropie du réseau et son évolution sous pression peut être particulièrement informative sur les chemins de transitions^{39,40}. En raison de l'absence de centre d'inversion de symétrie, le matériau présente un caractère polaire dû à la présence de plans (0001) et $(000\bar{1})$ respectivement chargés positivement (Zn) et négativement (O). Le moment dipolaire associé à wz-ZnO est significativement plus important que celui de CdSe⁴¹ (11 fois) ou CdS (5 fois) ce qui justifie notamment son importante utilisation comme composé piézoélectrique⁴².

L'ionicté de la structure wz pouvant être estimée à 0.616⁴ sur l'échelle de Phillips (résidant entre ionique et covalent), la structure wz-ZnO est prédite (selon le critère de Phillips⁴³) pour transiter sous pression vers une structure cubique de type NaCl. Toujours selon ce critère, une structure métallique CsCl (B2) est attendue à très haute pression (estimée proche de 260 GPa par Jaffe⁴⁴)⁴⁵. Finalement, parmi les nombreuses phases métastables de l'oxyde de zinc, la structure la plus fréquemment évoquée dans la littérature est la structure cubique de type zinc blende. Cette dernière ne peut cependant être obtenue à conditions ambiante que sous des conditions spécifiques de synthèse et sera davantage discutée en partie 5.5.1 au même titre que d'autres polymorphes de ZnO.

5.2.2 Comportement sous pression d'un échantillon massif

A notre connaissance, la première étude sous pression de l'oxyde de zinc a été effectuée en 1962 par Bates et al.⁴⁶, Cette expérience ex-situ sous haute pression - haute température a permis de mettre en évidence la transition de la structure hexagonale wurtzite vers une structure cubique NaCl aux alentours de 9.5 GPa. Cette transition a dans un premier temps été considéré par les auteurs comme quasi réversible en raison de la cinétique lente de la transition. En effet bien que la structure de l'échantillon récupéré après le cycle en pression soit attribuée à une structure cubique, les auteurs observaient une relaxation vers la structure wz au-delà de quelques semaines. En 1970, J. C. Jamieson et al.⁴⁷ ont réitéré l'expérience et trouvé que la transition wz-rs était totalement réversible. Notons que Decremps et al. ont fait de même plus récemment⁴⁸ et aboutissent aux mêmes observations expérimentales que Jamieson. Rejetant l'argument cinétique précédent, Jamieson avance deux possibilités pour

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

expliquer les résultats de Bates. Tout d'abord, la transition wz-rs n'était observable dans l'expérience ci-dessus (qu'on rappelle ex-situ) qu'en présence de chlorure d'ammoniaque (NH_4Cl) dans la cellule et à des températures supérieures à 100°C . Selon eux la présence de NH_4Cl peut jouer dans la réaction un rôle de catalyseur et stabiliser la structure NaCl durant la décompression. Par ailleurs, les températures élevées auxquelles est soumis l'échantillon peuvent conduire à une croissance des germes de la phase NaCl de sorte que ces derniers soient moins favorables à un retour vers la structure wurtzite. Ces considérations sont soutenues par Kusaba et al.⁴⁹ qui proposent que la cristallinité de la phase NaCl à haute pression joue un rôle déterminant sur la réversibilité de la transition. Ainsi, l'utilisation d'un « catalyseur » (tel que NH_4Cl), un recuit à haute pression ou bien le maintien de l'échantillon à haute pression durant une longue durée permettrait de stabiliser la structure B_1 lors du retour à condition ambiante

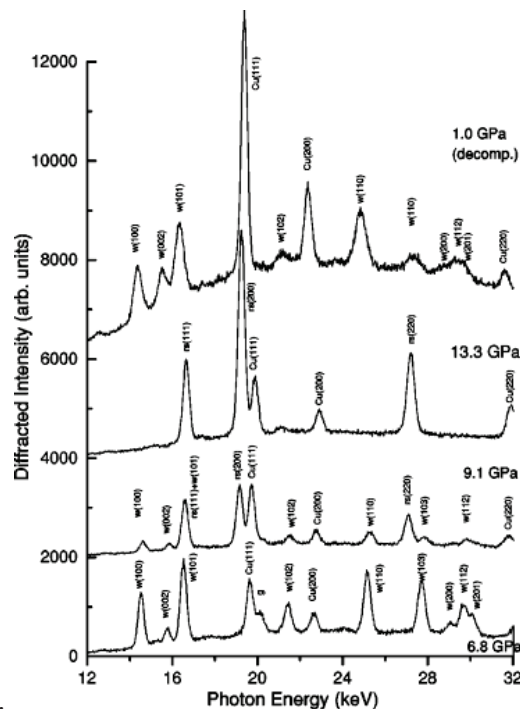


Figure. 5.3: Spectres EDXD (Energy-Dispersive X-Ray) indiquant la coexistence des phases wurtzites et NaCl autour de 9.6 GPa. Les pics désignés par Cu et g sont représentatifs de la jauge de pression et de la chambre de compression⁵⁰

Nous présentons finalement dans la Fig. 5.3 les spectres de DRX obtenus dans une étude plus récente de Desgreniers et al.⁵⁰ sur un échantillon massif de ZnO durant un cycle pression (à température ambiante) jusqu'à 56 GPa. La transition de phase entre les structures wurtzite et NaCl est identifiée comme s'amorçant aux alentours de 9.1 GPa.. Une coexistence des deux phases est observée jusqu'à environ 9.6 GPa, pression au-delà de laquelle la transition est complète. La transition considérée étant du premier ordre, elle s'accompagne d'un brutal saut de volume d'environ 16.7%. La structure NaCl reste alors stable jusqu'à la pression maximale atteinte. Notons au passage qu'aucune transition vers une phase de type CsCl n'est observée. Durant la décompression, la structure NaCl-ZnO demeure stable en

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

dessous de la pression de transition observée durant la compression puis disparaît autour de 1.9 GPa au profit de la structure wurtzite initiale. La transition présente ainsi fortement un caractère d'hystérésis. Le signal de l'échantillon récupéré étant entièrement attribué à la structure wurtzite, la transition wurtzite \rightarrow NaCl est ainsi totalement réversible dans un échantillon massif à température ambiante.

Le caractère réversible de la transition B4-B1 constitue un problème majeur, non seulement d'un point de vue théorique, mais aussi de par ses applications potentielles dans les sciences des matériaux. Cette problématique demeure complexe et comme nous l'avons vu précédemment, aboutit à une grande disparité de résultats. En l'état actuel, il semble admis dans la littérature ^{48,50,51} que la transition B4-B1 soit, dans une poudre à température ambiante, totalement réversible. Ce résultat est extrêmement important d'un point de vue des applications dans le sens où il suggère l'impossibilité d'obtenir la structure de ZnO propice à un dopage de type p à condition ambiante. Notons à ce titre que l'extension du diagramme de phase proposé par Decremps ⁴⁸ (figure 5.4) suggère une possible irréversibilité de la transition à basse température ($T \sim 200^\circ\text{K}$).

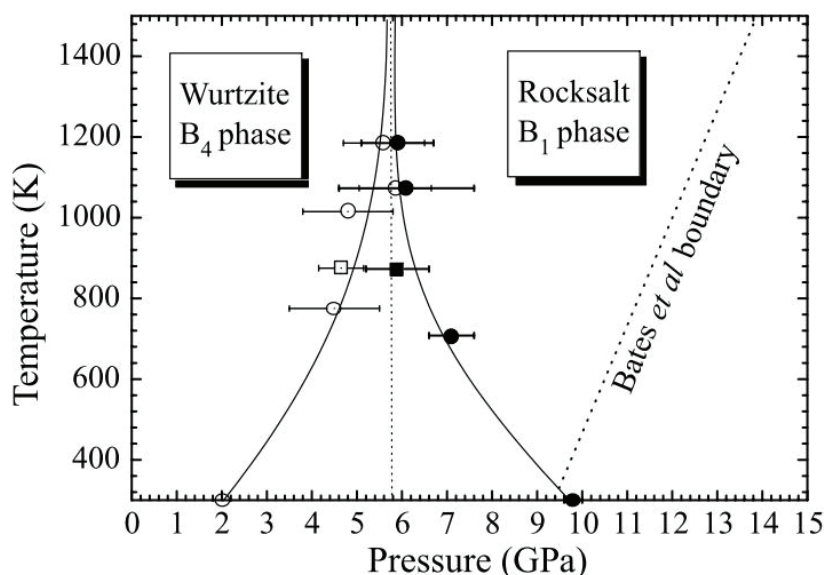


Figure 5.4: Diagramme de phase T-P de ZnO ⁴⁸. Les symboles pleins et vides désignent respectivement les transitions de phase B4-B1 et B1-B4. L'extrapolation de la courbe associée à la décompression laisse envisager la stabilisation de la structure haute pression à pression ambiante. La droite en pointillés désigne la courbe d'équilibre entre les structures B4 et B1 rapportés par Bates ⁴⁶.

Comme il a été discuté, la réduction de taille de cristallite aux échelles nanométriques est susceptible de modifier fortement les barrières de transition sous pression. Ainsi et comme nous allons le voir, de nombreux auteurs ont cherché à étudier l'influence du paramètre taille sur le diagramme de phase sous pression de ZnO, notamment afin de tenter de lever la problématique de la réversibilité de la transition B4 - B1.

5.2.3 Echantillon nanométrique

Pression de transition

L'une des premières études discutant de la stabilité structurale sous pression de l'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique a été menée par J. Z. Jiang et al.²⁸. Dans cette étude, ils rapportent, au même titre que pour ZnS, CdSe ou CdS⁵²⁻⁵⁴, une augmentation de la pression de transition (P_T (nano.) \sim 15.1 GPa) dans leurs échantillon nanométriques ($\varnothing \sim$ 12 nm) en comparaison d'échantillons massifs (P_T (bulk) \sim 9.5 GPa). Un graphique regroupant les différentes pressions de transitions (B4-B1) obtenues expérimentalement dans la littérature pour des nanoparticules de ZnO a été proposé par S. Li⁵⁴ et est présenté en figure 5.5. Le tableau 5.1 regroupe une liste plus exhaustive de résultats expérimentaux, incluant notamment les études HP-HT ainsi que celles portant sur différentes morphologies (nanofils, nanotubes, etc.). La tendance des points expérimentaux observée sur la figure 5.5 est fortement analogue aux résultats obtenus sur des nanocristaux de CdSe par Tolbert⁵² et montre une importante augmentation de la pression lorsque la taille de nanoparticules diminue. Rappelons que Jiang²⁸ propose que la pression de transition d'un nanocristal dépende de trois contributions : (1) de la différence de changements de volume d'un nanocristal et dans une poudre à la transition ($\Delta V(P_T) = V(rs, P_T) - V(wz, P_T)$) ; (2) de la différence d'énergie de surface entre les phases mises en jeu ; et (3) de la différence d'énergie interne dans le cœur de la nanoparticule (estimée comme identique à l'énergie interne du cristal massif) entre les phases mises en jeu. Le calcul de ces trois contributions désigne la différence d'énergie de surface (11 kJ/mole) entre les phases hautes et basses pressions (terme 2) comme majoritairement responsable de l'augmentation de la pression de transition. Ce résultat rejoint les conclusions de Tolbert et al.⁵² discutées dans le chapitre. Par la suite de nombreux raffinements de ce modèle ont été proposés afin de s'approcher au mieux des valeurs expérimentales obtenues dans la littérature. On peut notamment citer le modèle proposé par S. Li incluant la contribution de l'énergie libre élastique ($\Delta G_s(D) = 4f \frac{V}{D}$, avec f la contrainte de surface) en plus de l'énergie libre de surface ($= 6\gamma \frac{V}{D}$) dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs d'un cristal nanométrique.

Toutefois, les conclusions précédemment obtenues dans l'étude de Y_2O_3 ont rappelé la nécessité de disposer de données fiables à travers des matériaux qualifiés de "modèles" afin d'élaborer un modèle pertinent. Nous proposons ainsi de discuter les valeurs expérimentales rapportées dans la figure 5.3. A ce titre, nous pouvons d'ores et déjà émettre une réserve quant à la pression de transition (15 GPa pour $\varnothing=12$ nm) obtenue par J. Z. Jiang. En effet, les échantillons nanométriques utilisés dans cette étude ont été synthétisés par broyage mécanique (via planetary ball) de ZnO micrométrique, technique reconnue comme générant un grand nombre de défauts^{27,29,55,56}, tels que des lacunes, dislocations et introduisant des impuretés. Il a en particulier été montré par A. Suchocki⁵⁷ dans une poudre de $LiNbO_3$ que les défauts ponctuels associés à une mauvaise stoechiométrie pouvaient jouer un rôle important sur la transition de phase et augmenter significativement les pressions de transition (augmentation de plus de 60% de la pression de transition pour un écart de 0.2% de Li). Ainsi, bien que l'augmentation significative observée de la pression de transition pourrait être

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

largement influencée par les défauts introduits durant la synthèse, aucune étude de ce type n'a à notre connaissance été menée dans ZnO.

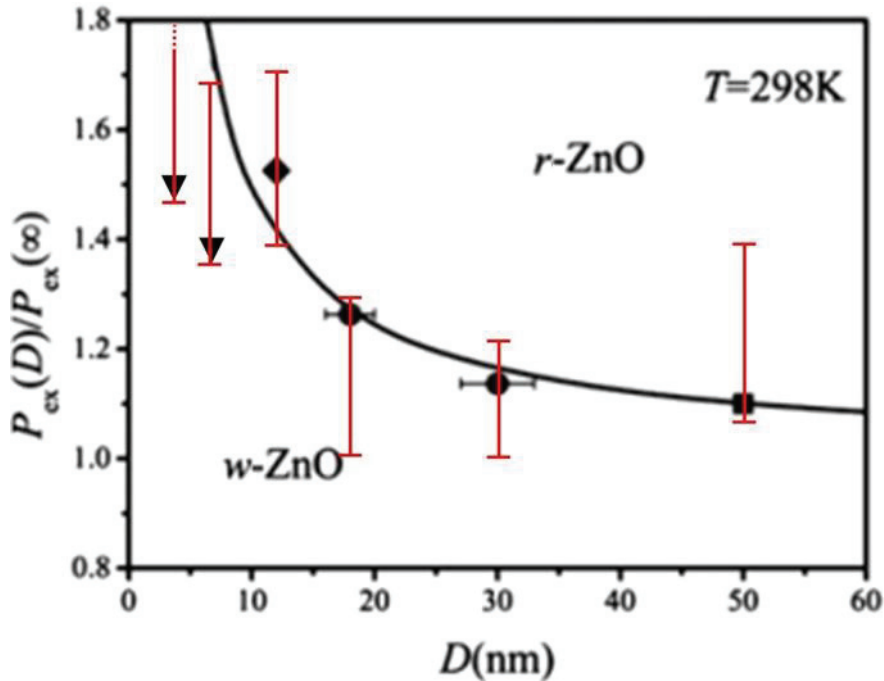


Figure 5.5: Dépendance de la pression de transition $P_{ex}(D)$ en fonction de la taille de nanoparticules de ZnO à température ambiante. $P_{ex}(\infty)$ désigne la pression de transition dans une poudre et a été pris à 9.5 GPa. La courbe simulée illustre l'équation (10) de la référence ⁵⁴ et les symboles \blacklozenge ²⁸, \bullet ⁵⁸ et \blacksquare ⁵⁹ désignent les points expérimentaux⁵⁴. Nous avons complété ce diagramme avec les points \blacktriangledown ⁶⁰. Les barres d'incertitudes verticales ont été extraites par nos soins des articles cités et représentent la gamme de pression de transition observée dans les études associées

Nous avons évoqué au chapitre 2 qu'une grande prudence s'impose lorsque l'on souhaite comparer de façon pertinente les pressions de transitions rapportées dans la littérature. Cette difficulté est inhérente à la diversité des critères utilisés pour définir la pression de transition et n'est que très rarement discutée. En effet, la transition de phase reconstructive s'étalant sur une large gamme de pression dans l'oxyde de zinc nanométrique, le choix de la pression de transition n'est généralement pas uniforme dans la littérature et peut conduire à certaines conclusions discutables. Ce problème est d'autant plus pertinent dans les études de nanomatériaux en raison de l'élargissement parfois conséquent de la gamme de transition vis-à-vis de leurs homologues massifs. Cet élargissement est à titre d'exemple d'environ 3 à 10 GPa (voir le tableau 5.1) dans ZnO nanométrique et de seulement ~0.5 GPa pour ZnO micrométrique ^{48,50,51}.

Afin d'illustrer ce propos, nous reproduisons en figure 5.5 un diagramme de J. Z. Jiang (présentant l'évolution de la pression de transition en fonction de la taille) dans lequel nous avons ajouté une barre d'erreur correspondant à la gamme de transition observée dans les articles pris pour référence. En particulier, nous pouvons noter que pour des nanoparticules de 18 nm, les auteurs ont estimé la pression de transition (P_T) à la pression à laquelle la

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

transition est terminée tandis que pour une taille de 50 nm, P_T est prise au début de la transition.

Morphologie	Dimensions	Voie de synthèse	MTP	$P_i \rightarrow P_f$ (P_T)	Commentaire
Nano-sphères	12±2 nm ^a	Physique (Broyeur planétaire)	16:3:1 MeOH- EtOH-H ₂ O	13→16 (15.1)	
	18±2 nm ^b	Chimique (Hydrothermale)	Huile minérale	10→12 (12)	
	30±2 nm ^b	" "	Huile minérale	8.5→11.5 (10.8)	
	50 nm ^c	Non précisé (commercial)	Huile de silicone	10.5→13 (10.5)	
	4.5 nm ^d	Chimique	4 :1 MeOH-EtOH	14→24 ? (14)	Nanoparticules recouvertes de DDAB
	7.3 nm ^d	" "	" "	13→16 (13)	" "
	12±nm ^e	Physique (Broyeur planétaire)	Huile de silicone	15	Recuit à 550 K
	8±1 nm ^f	Chimique	MgO	7.7	Recuit à 800 K
Nano-colonnes	l = 60-100 nm ^g L = quelques µm	Physique (déposition en phase vapeur)	16:3:1 MeOH- EtOH-H ₂ O	10→12 (10.3)	Pure
	" "	" "	" "	8→13.3 ? (8)	Dopé Mn
	L = 50-100 nm ^h L = 3-4 µm	Physique	Néon	13.7→24.1	
Nano-ceintures	e = 10-30 nm ⁱ l = 50-300 nm L = 10 ¹ -10 ² µm	Physique (évaporation thermique)	Huile de silicone	9.3→12.4	
Nano-tubes	d = 10-70 nm ^j	Chimique	4 :1 MeOH-EtOH	10.5→18.4	

Tableau 5.1 : Résumé des pressions de transitions ($B4 \rightarrow B1$) obtenues dans la littérature sur des échantillons nanométriques de ZnO de différentes morphologies. P_i et P_f indiquent respectivement la pression à laquelle s'initie et se termine; P_T indique la pression de transition sélectionnée par les auteurs. Les points d'interrogations indiquent que la transition est incomplète à la pression maximale atteinte dans l'expérience. ^a 28, ^b 58, ^c 59, ^d 60, ^e 61, ^f 62, ^g 63, ^h 64, ⁱ 65, ^j 66.

A la vue de ce diagramme modifié, la dépendance forte de la pression de transition en fonction de la taille invoquée par les auteurs apparaît de façon bien moins marquée. Bien qu'aucune dépendance en taille ne semble significative au-delà de 15 nm il semble cependant apparaître un "saut" de la pression de transition (peu importe comment celle-ci est définie) autour de cette même taille. Notons tout de même que les trois valeurs rapportées en dessous de cette taille sont attribuées à des nanoparticules passivées par un composé organique ou

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

synthétisé par broyage mécanique (introduisant de nombreux défauts cristallins). L'influence de ces paramètres sur la transition sera discutée peu après. Précisons enfin que tous les résultats présentés dans le tableau 5.1 et en figure 5.5 ont été obtenus par diffraction de rayons X, permettant ainsi d'écarter une influence de la technique de caractérisation.

Finalement, les données expérimentales accessibles nécessitent d'être prises avec précautions et sont susceptibles de ne pas être suffisamment fiables pour servir de base à un modèle thermodynamique pertinent attribuant un effet de taille à l'augmentation de PT.

Réversibilité de la transition wz-NaCl

Intéressons-nous maintenant davantage à l'aspect cinétique de la transition. En effet, comme il a été discuté dans le chapitre (2.2), la présence d'une barrière d'énergie lors de la transition de phase (généralement différente lors de la compression et décompression) conduit à une large hystérésis de la transition pouvant éventuellement conduire à récupérer après décompression des phases métastables à conditions ambiantes. Une telle observation a été rapportée dans l'étude de Jiang et atteste d'un effet de taille sur la réversibilité de la transition de phase. Il a en effet été montré que contrairement à l'échantillon massif pour lequel la transition wurtzite \rightarrow NaCl est totalement réversible, pour des nanocristaux, l'échantillon après la décompression est formée de la coexistence entre les phases wz-ZnO et rs-ZnO, avec une importante proportion de structure cubique NaCl (non quantifiée). Plus récemment, F. Decremps et al.⁶¹ ont effectué le même type d'étude et ont rapporté que la proportion de structure cubique conservée après le cycle pression augmente en fonction de la pression maximale atteinte durant la compression. Un tel phénomène est selon eux relié à la modification de l'aspect de la nanoparticule durant la transition de phase. Cette modification d'aspect durant la transition reconstructive (gouvernée par la diffusion des atomes de surface⁵²) étant principalement dirigée par des processus dynamiques, ils en déduisent qu'imposer un traitement thermique (à une température suffisante pour que la diffusion soit grande devant l'échelle de temps de la transition) à l'échantillon à haute pression pourrait ainsi conduire à une augmentation de la proportion de phase cubique conservée à condition ambiante. En effet, comme nous l'avons évoqué en partie 2.4^{52,67} l'aspect d'une nanoparticule de phase NaCl obtenue à haute pression ne correspond pas à l'aspect d'équilibre en raison de reconstruction de surface. Ainsi, imposer un recuit à haute pression pourrait induire à une restructuration de la forme instable vers la forme d'équilibre de faible énergie de surface.

Les spectres obtenus sont présentés en Fig. 5.6. Finalement Decremps et al. observent qu'un traitement en température à 550°K et haute pression (15 GPa) sur des nanoparticules de ZnO conduit à l'obtention d'une structure NaCl pure à condition ambiante. Ce résultat est d'une importance significative car, comme il a été discuté précédemment, il ouvre la voie à un possible dopage de type p de ZnO via l'obtention de structure NaCl pure dans les nanocristaux. Il convient cependant de noter que l'augmentation de la pression de transition à ces échelles de taille limite grandement la synthèse d'échantillons de gros volumes ($\approx 100 \text{ mm}^3$ dans une multi-enclume). Récemment Baranov et al. ont remis en doute ces résultats expérimentaux^{62,68} et attribués cette stabilisation à des contraintes résiduelles demeurant dans

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

l'échantillon lorsque l'acquisition de ce dernier n'est pas effectuée hors cellule. Cette critique des résultats de Decremps et al. apparaît cependant très peu pertinente, la mesure hors cellule étant généralement implicite pour un échantillon récupéré après un cycle sous pression. Baranov et al. ont réitéré cette expérience et les résultats sont présentés après les considérations suivantes.

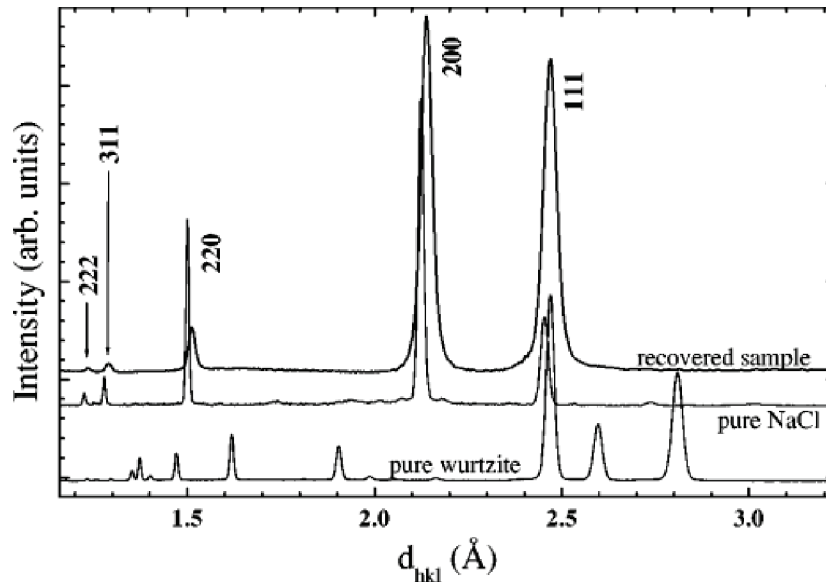


Figure 5.6 : Spectres EXRD dans une nanopoudre ($\varnothing \sim 12$ nm) de ZnO à condition ambiante (signal du bas) et après (signal du haut) un cycle à haute pression et haute température (15 GPa, 550K). Le signal intermédiaire présente à titre de comparaison un spectre de structure NaCl pure (à 10GPa et 1000K).⁶¹

Remarquons tout d'abord que l'interprétation généralement proposée, à savoir la modification d'aspect de la nanoparticule, mérite d'être considérée avec prudence dans un cadre expérimental. En effet le manque de contrôle relatif de la passivation de la surface, que ce soit durant la synthèse (notamment pour des voies de synthèses chimiques) ou lors de l'exposition de l'échantillon à l'air libre (à l'instar de Y_2O_3 nanométrique), peut profondément influencer le "facettage" de la nanoparticule à conditions ambiantes et ainsi rendre très délicat la prévision de l'aspect de surface (et donc de l'énergie de surface associée) de cette dernière à haute pression. En particulier l'aspect prédit (par DRX) par Tolbert pour un nanocristal de CdSe à haute pression (estimé équivalent pour ZnO) a été remis en cause par la suite par Wickham⁶⁷. De même l'attribution d'un effet de l'énergie de surface sur des échantillons passivés par des molécules organiques (lignes^d dans tableau 1) dans la référence⁶⁰ reste discutable (l'adsorption de ligands abaissant l'énergie de surface⁶⁹⁻⁷¹). Les auteurs de cette dernière étude le reconnaissent à ce titre parfaitement et précisent que la pression de transition (observée dans leurs échantillons) doit résulter d'une compétition entre un effet de taille et une influence de l'interface. Cet effet sera d'autant plus marqué que ZnO présente un caractère polaire plus marqué que CdSe et une énergie de surface plus importante⁷². Les reconstructions de surfaces ainsi que le facettage de nanoparticules pour ces deux composés sont de même attendues comme différentes⁷². En ce sens, l'extrapolation directe de résultats de Tolbert obtenus sur CdSe est extrêmement délicate dans le cas de ZnO. Un autre

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

raisonnement peut cependant être proposé pour expliquer ces résultats. Nous avons en effet évoqué précédemment que selon Kusaba⁴⁹, la proportion de phase haute pression récupérée à pression ambiante est fortement dépendante de la cristallinité de la structure à haute pression. Cela se comprend aisément dans le sens où durant la décompression, les défauts (ou étendus) de la structure HP tendent à faciliter la germination et croissance de la phase wurtzite. La structure à haute pression de ZnO nanométrique étant généralement relativement défectueuse (comme nous le détaillerons dans l'interprétation des spectres Raman en partie 5.3.4.2), un recuit à haute température peut améliorer la cristallinité de cette dernière. Finalement, sous réserve de barrière de transition (B1→B4) suffisamment importante, une récupération de la structure NaCl est envisageable.

Concernant les résultats de Decremps, notons à ce titre une autre conséquence intéressante du raisonnement précédemment discuté. Il a été suggéré que l'augmentation de la température (afin que kT soit supérieur à l'énergie d'activation de la transition) à haute pression permet de stabiliser la structure HP d'équilibre. Or nous avons évoqué en partie 2.4) que la structure haute pression thermodynamiquement stable est attendue comme présentant une énergie de surface équivalente ou inférieure à celle d'une nanoparticule de structure wurtzite. Dans ce cas, la pression nécessaire à la transition de phase peut être envisagée comme inférieure ou égale à la pression thermodynamique (pour laquelle $G_{BP}=G_{HP}$).

Baranov et al.⁶⁸ ont très récemment illustré cette possibilité (via un protocole très similaire à Decremps et al.⁶¹) et ont obtenu une transition B4-B1 totalement irréversible à 7.7 GPa et environ 800 K pour des nanoparticules de tailles comprises entre 16 et 18 nm (transition partiellement réversible au-delà de cette taille) synthétisées par différentes voies chimiques. Notons que les nanoparticules de structure NaCl ainsi obtenues à condition ambiante présente une haute densité de défauts (caractérisés par cathodoluminescence) ainsi qu'une augmentation importante de leurs tailles initiales (28-35 nm) très probablement due au recuit effectué à haute pression. Une autre information intéressante de cette étude concerne la stabilité de la phase NaCl récupérée. Les auteurs observent ainsi qu'à condition ambiante un échantillon présentant une concentration raisonnable de défauts transite spontanément vers la structure wurtzite au-delà d'un an. Cette durée de vie de la structure NaCl diminue drastiquement (devient de 2-4 semaines) pour un échantillon de NaCl fortement "défectueux". Cette transition "rapide" est de même observée dans un échantillon présentant un mélange des structures NaCl et wz (même en faibles proportions). Enfin, ils observent par absorption de rayons X et cathodoluminescence qu'un recuit (à pression ambiante) aux alentours de 370 K environ de l'échantillon de structure NaCl conduit à un retour vers une phase purement wurtzite. Ces informations sont particulièrement importantes dans le cadre de futures applications.

Baranov illustre de plus à travers cette étude certaines considérations intéressantes quant à l'influence de la voie de synthèse sur le comportement sous pression d'un échantillon nanométrique de ZnO. Contrairement au comportement sous HP-HT observé précédemment sur des nanoparticules synthétisées par voie chimique, ils n'observent aucune présence de la phase NaCl suite à un traitement identique pour des nanoparticules (17 ± 4 nm) obtenues par un traitement HP-HT (500K à 13 GPa) de poudre micrométrique. Les auteurs attribuent ainsi cette réversibilité de la transition à la surface mal définie des nanoparticules obtenues par "broyage": (forte compacité, joints de grains, aspect de la cristallite irrégulier, etc). Par

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

ailleurs la présence de nombreux défauts intra-grain agit comme autant de sites de germinations potentiels à la transition. Ces nombreux paramètres sont selon eux, totalement supprimés dans le cas de nanoparticules synthétisées par voie chimique. Sur ces conclusions, quelques remarques méritent d'être formulées.

Tout d'abord le rapprochement effectué entre les résultats obtenus sur l'échantillon nanométrique synthétisé par traitement HP-HT d'une poudre micrométrique et les résultats obtenus dans la littérature sur des échantillons synthétisés par broyage mécanique, en particulier sur l'étude de Jiang²⁸ est fortement discutable. En particulier bien que des défauts de cristallinité soient fortement probables, un contrôle poussé lors de synthèse par broyage mécanique permet d'obtenir des nanoparticules d'aspect défini ainsi qu'une dispersion en taille relativement fine contrairement à la synthèse par voie physique présentée dans l'étude précédente. Concernant l'aspect de surface des nanoparticules obtenues par voie chimique dans cette étude, les considérations précédemment développées quant à la passivation de la surface peuvent conduire encore une fois à émettre une réserve sur la stabilité des faces de haute énergie et donc sur l'influence de l'énergie de surface invoquée. Les auteurs rapportent à ce titre la forte probabilité de présence de groupes hydroxyles ou de résidus organiques à la surface de leurs nanoparticules.

5.2.4 Un effet de taille dans la littérature mais ...

Comme nous venons de le voir, deux effets de tailles associés au comportement sous pression de l'oxyde de zinc nanométrique sont rapportés dans la littérature : Une augmentation de la pression de transition inversement proportionnelle à la taille de cristallite et une modification du caractère réversible de la transition wurtzite – NaCl. La dépendance en taille de la pression de transition est schématisée en figure 5.3 et devient significative pour des tailles inférieures à 50 nm. Rappelons de façon très générale que l'émergence (ou la dépendance en taille) de nouvelles propriétés physiques coïncide généralement à une taille de cristallite proche d'une longueur caractéristique. Dans le cas discuté ici, à savoir la germination de la phase haute pression, la longueur caractéristique correspond à la taille de germe de germination critique d^* . Ce diamètre critique, dans le cas d'une germination homogène à partir d'un nucleus supposé sphérique est donné par⁷³:

$$d^* = \frac{4\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_S}, \quad (5.3)$$

Où γ désigne l'énergie de l'interface entre la phase initiale wurtzite et la nouvelle phase nucléée. Le terme ΔG_V désigne la réduction d'énergie libre par unité de volume ($\Delta G_V = P(\Delta V/V)$) due à l'augmentation de la densité à la transition et ΔG_S correspond à une énergie de contraintes par unité de volume⁷⁴. Afin d'estimer la taille de germe critique d^* , nous utilisons $\gamma \sim 1-1.5 \text{ J/m}^2$ ^{54,75,76}, le terme ΔG_V est obtenu en prenant $P \sim 9.5 \text{ GPa}$ et le changement de volume à la transition de l'ordre de $15.6-17.5\%$ ^{28,50,59}. En considérant comme négligeable la contribution de ΔG_S ⁷³ on obtient alors dans l'approximation d'une nanoparticule sphérique $d^* \sim 3 - 4 \text{ nm}$. Comme on a pu l'observer précédemment, l'apparition de nouvelles propriétés dans ZnO se manifeste pour des tailles de cristallites significativement plus grandes (12-50 nm) que la longueur caractéristique calculée à l'instant. La possibilité

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

d'une autre grandeur caractéristique liée à cette transition de phase n'est pas exclue mais reste encore à déterminer.

Afin de confirmer nos doutes sur l'influence directe du paramètre taille sur le comportement sous pression de ZnO, nous avons comparé le comportement sous pression de deux échantillons A et B synthétisé par Stéphane Daniel de l'IRCE par une voie de synthèse identique pour A et B et décrite en référence ⁷⁷. Les tailles de nanoparticules sont respectivement estimées à 10 nm et 20 nm. Ces deux tailles sont situées de part et d'autre de la taille "critique" (15 nm) discutée précédemment. Si l'on s'en réfère à la dépendance en taille de la pression de transition prévue par S. Li, on s'attendrait ainsi à $P_T(A) \sim 15$ GPa et $P_T(B) \sim 12.2$ GPa.

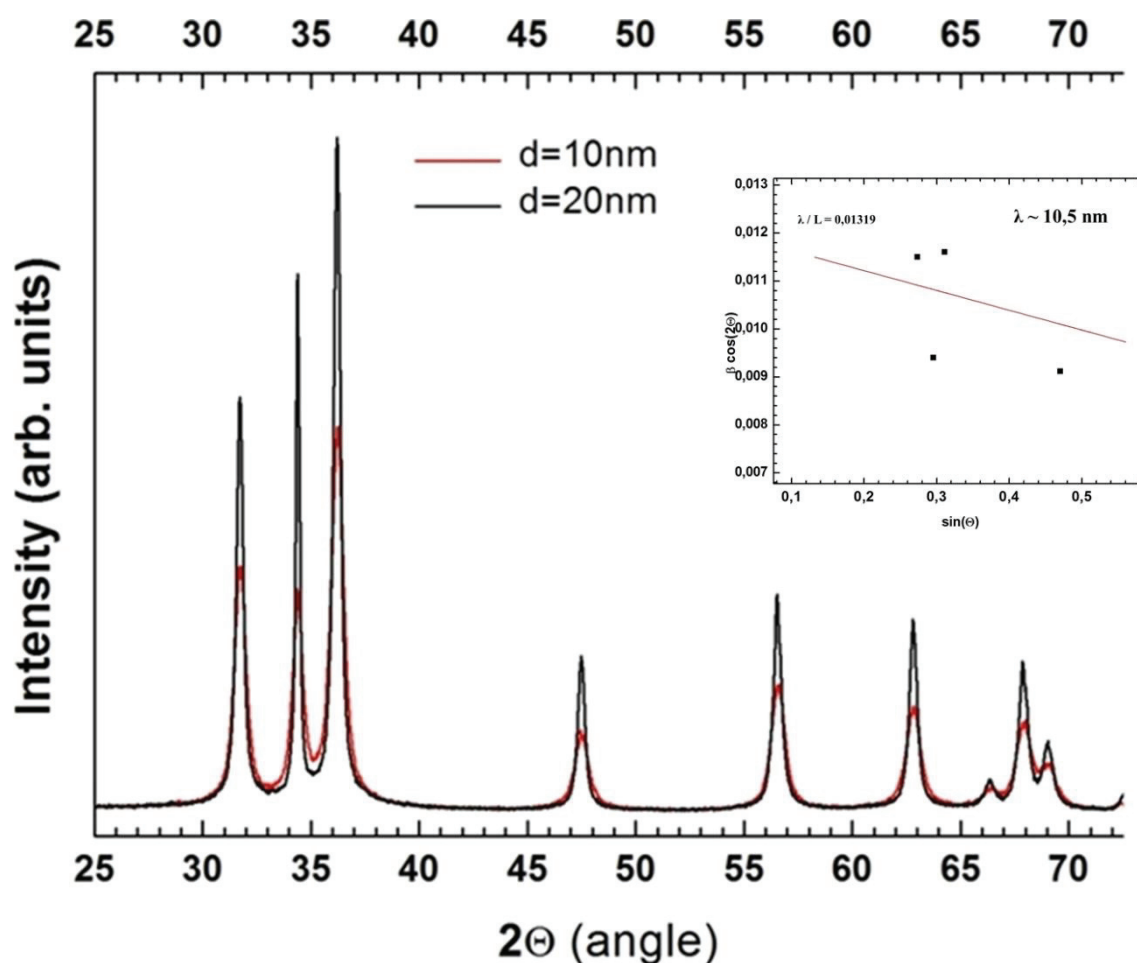


Figure 5.7: Spectres de DRX obtenus à conditions ambiantes sur deux échantillons de ZnO provenant d'une même voie de synthèse (sol-gel). Les tailles moyennes de grain sont estimées par la formule de Scherrer autour de 10 et 20 nm. (dans l'encart) Diagramme de Williamson Hall estimant une taille de cristallite de 10.5 nm.

Les spectres Raman obtenus durant le cycle en pression (sans milieu transmetteur de pression) sont présentés en Fig. 5.5 Précisons qu'une description plus complète des spectres Raman dans l'oxyde de zinc sera présenté en partie 5.4.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

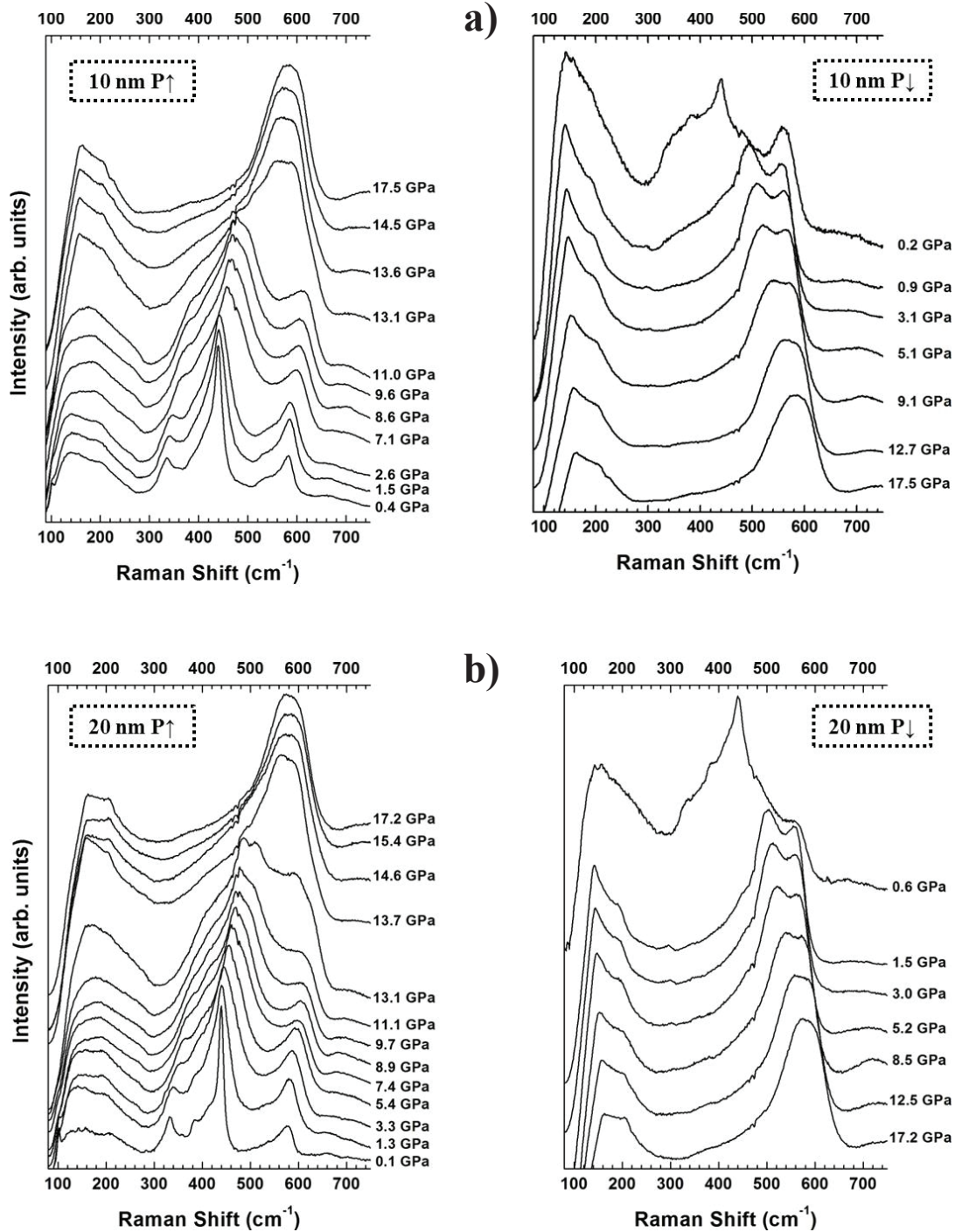


Fig. 5.8: Spectres Raman obtenus durant un cycle de pression sur deux échantillons d'oxyde de zinc nanométrique. Les deux échantillons ont été synthétisés par voie sol-gel (détaillée en partie 5.3.2 Echantillon 2) et sont respectivement de taille : a) 10 nm et b) 20 nm. La transition de la structure initiale wurzite vers la structure haute pression est observée dans une gamme de pression identique pour les deux échantillons.

L'attribution des pics Raman dans les spectres obtenus à pression ambiante atteste dans les deux échantillons d'une structure purement wurzite (voir partie 5.3.4.1) et suggère l'absence de pollution (ligand, impuretés)⁷⁸. Notons tout de même que la spectroscopie Raman n'étant pas parfaitement adaptée à la détection systématique de faibles quantités de

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

polluants, ce dernier point est à prendre avec précaution. L'étude de deux échantillons obtenus par une même voie de synthèse nous permet cependant de limiter la variation de termes d'interfaces. L'observation de l'évolution de la structure wurtzite sous pression s'effectuera essentiellement par le suivi du pic principal situé à 439.5 cm^{-1} et associé au mode de vibration E_2^{high} . Durant les premières étapes de la compression de l'échantillon A (10 nm), nous observons un décalage du pic principal vers les hautes fréquences jusqu'aux alentours de 11 GPa. Au-delà de cette pression on dénote l'apparition d'un important signal, relativement large et centré autour de 575 cm^{-1} , coexistant avec un pic de faible intensité associé à la faible quantité de structure wurtzite encore présente. Finalement, au-delà de 14 GPa aucune trace de la structure wurtzite n'est observable au profit du nouveau signal. Ceci traduit une transition structurale entre la phase wurtzite et la phase haute pression (la nature de cette phase ainsi que le signal associé seront discutés en partie 5.6) entre 11 GPa et 13.6 GPa. Le même raisonnement conduit à observer une transition de phase dans l'échantillon B (20 nm) entre la structure wurtzite et une phase haute pression similaire à celle de l'échantillon précédent dans la gamme 11-14 GPa. Cette transition est observée dans les deux échantillons comme étant partiellement réversible dans le sens où le signal de l'échantillon récupéré après le cycle en pression atteste d'un mélange entre la phase wurtzite initiale et la phase haute pression. Les chemins de transition de ces deux échantillons de tailles différentes semblent extrêmement proches et s'éloignent raisonnablement de la dépendance prédite en taille discutée précédemment.

Ces observations sur l'oxyde de zinc nanométrique semblent ainsi s'inscrire sensiblement dans la continuité des problématiques présentées précédemment sur TiO_2 et Y_2O_3 . Le résultat précédent apparaît peu cohérent avec la dépendance en taille prévue dans la littérature dans cette gamme de dimensions. La grande difficulté de contrôler les défauts intrinsèques et défauts de stoechiométrie dans des échantillons nanométriques de ZnO obtenus par les voies de synthèses "classiques" constituent une piste intéressante à explorer. Afin de discuter plus amplement de l'influence de l'état de surface indépendamment d'un effet purement relié à la taille, nous présentons dans ce qui suit les études sous pression effectuées sur divers échantillons de ZnO obtenus par des voies de synthèses différentes mais centrées autour d'une même taille. Par soucis de simplicité, la taille moyenne étudiée sera de 16-20 nm, suffisamment haute pour s'astreindre de phénomène de fluctuation dynamique et suffisamment faible pour observer un effet de taille selon la littérature. Notons finalement que l'essentiel de nos mesures seront conduites à température ambiante afin de ne pas influencer la cinétique de la transition ainsi que pour limiter des phénomènes de coalescence.

5.3 Méthodes de synthèses et caractérisations

Dans ce qui suit nous présenterons les différents échantillons utilisés dans cette étude ainsi que les voies de synthèses associées. Les trois techniques de synthèse par voie dite chimique sont relativement représentatives des synthèses rencontrées dans la littérature. La technique de synthèse par voie physique (LECBD) et plus spécifique sera davantage détaillée. Nous présenterons de plus les caractérisations associées à chacun des échantillons en nous attachant particulièrement à comparer la densité de défauts (défauts cristallins, pollution de surface)

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

propre à chacun d'eux. La caractérisation par spectroscopie Raman des échantillons à conditions ambiantes sera notamment davantage développée pour introduire l'étude sous pression à suivre.

5.3.1 Voie physique

Les synthèses par voies physiques présentent l'avantage vis-à-vis des synthèses de synthèses dites chimique de s'affranchir de l'utilisation de ligands pouvant passiver les nanoparticules durant la synthèse. La technique LECBD consiste à synthétiser des nanoparticules sous vide, permettant ainsi de limiter les défauts de surface (cette dernière pouvant se reconstruire librement). Ce type de synthèse présente généralement de nombreux défauts de volumes tels que des défauts d'oxygène. Comme nous le verrons, ce dernier point est résolu dans le cas de la LECBD par une synthèse hors équilibre thermodynamique sous flux de dioxygène, permettant ainsi de synthétiser des nanoparticules de haute cristallinité et de stœchiométrie idéale.

▪ Echantillon 1 :

Les nanoparticules obtenues par LECBD ont été synthétisées au sein de la plateforme lyonnaise de recherche sur les agrégats (PLYRA) par Dimitri Hapiuk, Bruno Masenelli et Patrice Mélinon. La LECBD étant une technique de synthèse par voie physique, elle permet de s'affranchir de la présence d'impuretés ou ligands s'adsorbant sur les agrégats durant la synthèse (problème inhérent aux synthèses par voie chimique). L'une des plus importantes spécificités de cette technique repose par ailleurs sur le fait que les nanoparticules soient synthétisées hors équilibre thermodynamique, comme nous allons le préciser dans ce qui suit.

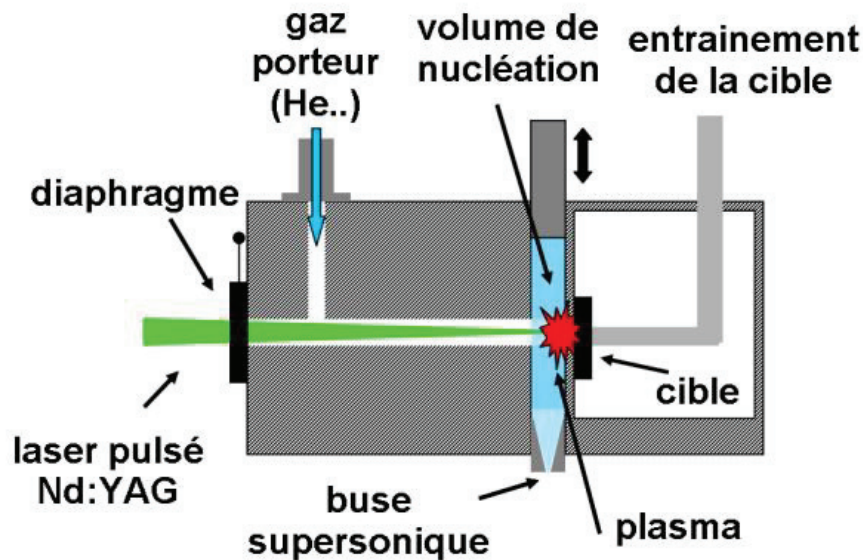


Figure 5.9: Synthèse par LECBD: représentation schématique de la chambre source où se déroulent la germination et l'accrétion.⁷⁹

La vaporisation d'une cible de ZnO pure (à 99.99%) est effectuée dans la chambre source par un laser pulsé Nd:YAG (532nm). Les atomes composants le plasma subissent alors une

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

trempe en deux temps assurée par le passage d'un flux de gaz inerte (He) et d'une détente adiabatique au travers d'une buse supersonique. Le taux de trempe typique de ce type de détente est de l'ordre de $10^8 - 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$ et permet à la synthèse (germination + accrétion) de se dérouler hors équilibre thermodynamique. Les principales conséquences d'une synthèse hors équilibre interviennent principalement lors de la phase de germination. Nous avons en effet évoqué que les problèmes de stoechiométrie fréquemment rencontrés dans l'oxyde de zinc étaient reliés à la faible stabilité du complexe ZnO^* (vis-à-vis de la grande stabilité de la réaction $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$). La vitesse de trempe rapide devant le temps de vie du complexe excité (dû à l'excès d'énergie créée durant la collision des atomes de Zn et O) ZnO^* conduit à une stabilisation de ce dernier (formation du dimère irréversible). Notons que la collision avec le gaz porteur n'affecte pas en revanche la stabilité des complexes O_2 (stables et ne participant plus à la réaction) et Zn_2 (dissocié en 2 Zn). Finalement, l'introduction de 25% d'oxygène dans le gaz porteur permet d'améliorer significativement la stoechiométrie⁸⁰ et de s'approcher de la valeur obtenue dans une poudre de ZnO (voir figure 5.8). Cette voie de synthèse permet par ailleurs d'affiner davantage la distribution, en taille par un tri en masse (effectué sous ultra vide) formé d'un dispositif quadripolaire. Cette méthode de tri limite cependant considérablement la quantité d'échantillons disponibles post-synthèse et n'a pas pu être exploitée dans nos expériences. Finalement, les nanoparticules sont déposées sur un substrat de silicium (le choix du substrat étant libre) avec une énergie cinétique suffisamment faible pour que les nanoparticules ne se fragmentent pas lors de leur arrivée (soft landing). Les agrégats ainsi déposés conservent la mémoire des propriétés physiques acquises en phase gazeuse ; on parle alors d'effet mémoire⁸¹. Les sources de synthèses par LECBD dont dispose le PLYRA sont équipées de dispositif de caractérisation. Les nanoparticules ainsi synthétisées ont été par la suite analysées in-situ ou ex-situ via différentes techniques de caractérisations telles que photoluminescence, XPS /AES, Raman, DRX, etc.

Pour commencer la structure cristalline des agrégats obtenus a été analysée via microscopie à électronique en transmission à haute résolution (HR MET) et par diffraction de rayons-X (figures 5.10).. Les deux techniques révèlent que les clusters sont purement cristallisés dans la structure wurtzite. La taille des nanoparticules est déduite des clichés TEM ainsi que de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (par application de la formule de Scherrer. La taille estimée par ces deux techniques présente une distribution fine autour de 15-18 nm.

La stoechiométrie de l'échantillon déposé a été estimée par spectroscopie de photo émission de rayons X (XPS) ainsi que par spectroscopie d'électron Auger par Juliette Tuauillon-combes de la plateforme PLYRA. La technique de spectroscopie Auger n'est en revanche pas sensible aux défauts de cristallinités discutés précédemment. Afin d'étudier ce paramètre essentiel, des mesures de photoluminescence sur les clusters de ZnO ont été réalisées.

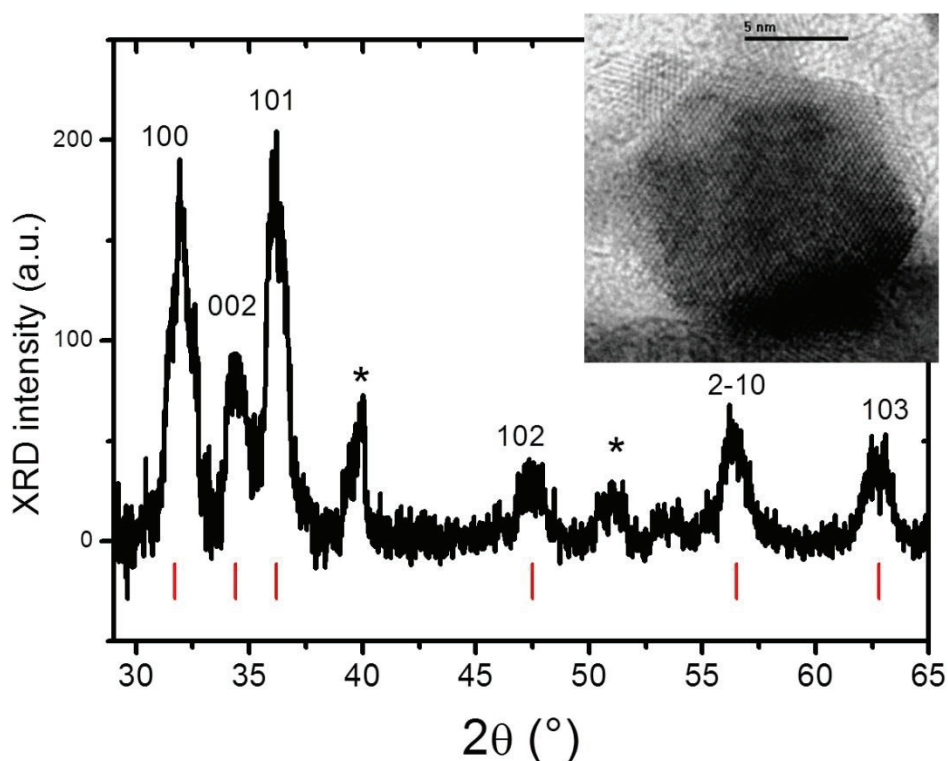


Figure 5.10 : *Diffractogramme et Image de microscopie électronique en transmission (HR-MET)*

Précisons que lors de l'exposition des échantillons à l'air ambiant, l'oxyde de zinc synthétisé étant extrêmement sensible à nombres de molécules atmosphériques (H_2O , CO , ...), il est légitime de s'attendre à une adsorption de ces molécules à la surface des nanoparticules. La figure 5.11 représente le spectre de photoluminescence d'une couche de nanoparticules synthétisées par LECBD immédiatement après la synthèse sous ultra vide (HUV), puis exposées à l'air et enfin remis en HUV. L'absence de cette luminescence visible atteste d'une faible densité de défauts de cristallinité⁸⁰. Une large bande d'émission visible centrée à 2.5 eV témoigne bien de l'interaction avec les molécules de l'air⁸². Cependant, cette luminescence disparaît à nouveau lorsque les agrégats sont replacés sous HUV. Cette réversibilité de la luminescence atteste de la physisorption (mettant en jeu des liaisons faibles entre l'adsorbat et la surface) de molécules d'air et ne modifie donc pas de façon profonde la structure cristalline en surface de la nanoparticule.

Toujours en ce qui concerne l'échantillon obtenu par LECBD, la quantité trop faible d'échantillons accessibles ne permettait pas d'analyser ce dernier suivant le protocole décrit en partie 3.1.3 (pastille KBr) par FT-IR (infrarouge par transformée de Fourier). L'étude en FT-IR de l'échantillon sur substrat de Si n'a malheureusement pas abouti à des spectres de qualité suffisante, en particulier en raison de la faible quantité d'échantillons et de la présence de nombreux groupes (silanols, etc) provenant du substrat. Les spectres obtenus n'ont ainsi malheureusement pas pu être raisonnablement comparés aux autres échantillons.

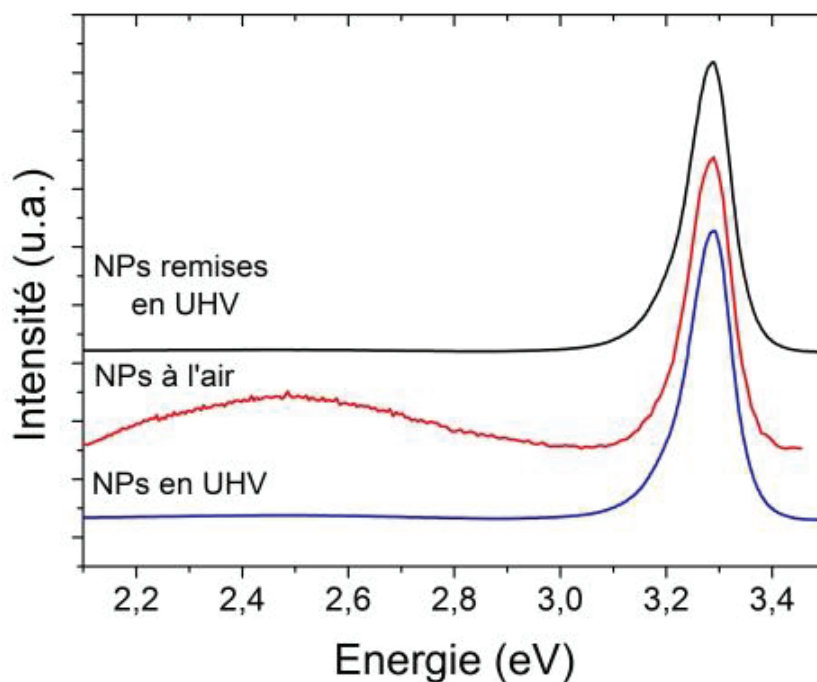


Figure 5.11: Luminescence d'une couche d'agrégats de ZnO (synthétisée par LECBD) stœchiométriques et cristallisés excités par cathodoluminescence (en bas en bleu) en UHV. Les mêmes nanoparticules exposées à l'air (en rouge) puis replacées en UHV (en noir). Les bandes à 3.3 eV et 2.5 eV désignent respectivement la luminescence excitonique et la luminescence visible. ⁷⁹

Précisons que la méthode de chargement de cet échantillon dans la cellule à enclume à diamants diffère quelque peu de l'ensemble des autres échantillons présentés par la suite. En effet, les échantillons d'oxyde de zinc obtenus par LECBD étant déposés sur un substrat de Si, ces derniers étaient préalablement récupérés de la surface du substrat (en "grattant" la surface de ce dernier) puis chargés en cellule suivant le protocole détaillé en 3.2.1. Aucune modification du signal de ZnO n'a été observée avant et après le prélèvement de ce dernier. Nous nous attachons par ailleurs à ce qu'aucune trace de Silicium ne soit détectable (signe d'une pollution du substrat) dans la cellule haute pression chargée durant les acquisitions Raman.

5.3.2 Voie chimique

▪ Echantillon 2:

Nanoparticules obtenues par voie sol-gel ⁸³ auprès de l'IRCE Lyon par S. Daniele. La synthèse est basée essentiellement sur l'hydrolyse d'un dérivé amide de zinc : $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. La dimension moyenne de cristallite a été estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction de rayons x par l'équation de Debye Scherrer comme étant centrée autour de 15 nm. La morphologie des particules a par la suite été examinée par microscopie à transmission électronique (TEM) et révèle des nanocristallites faiblement agrégées d'environ 20 nm. Le spectre de FT-IR de la poudre ne révèle que la présence de liaisons nO-H (autour de 3429 et 1635) cm^{-1} dues à la présence d'eau en surface des nanoparticules ou dans le KBR,

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

nM-O (~ 905 et 435 cm^{-1}) ainsi que les bandes d'absorption de CO_2 résiduel adsorbé (1629 et 1386 cm^{-1}). L'absence de bandes d'absorption induite par des vibrations nSi-N (1250 cm^{-1}) indique la disparition complète des ligands de $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$.

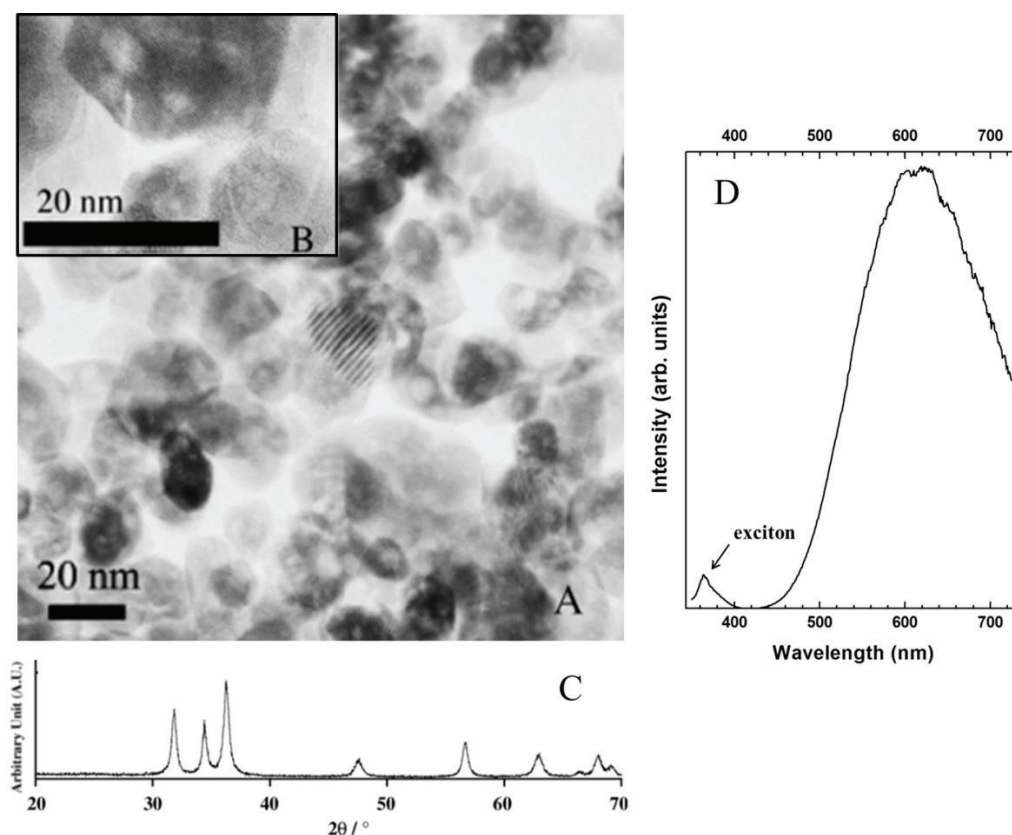


Figure 5.12: Image de (A) microscopie électronique en transmission (TEM) et (B) haute résolution (HRTEM) de nanoparticules synthétisées par voie Sol-gel (échantillon 2). (C) Les diffractogramme de DRX estiment une taille de 20 nm (équation de Debye Scherrer). (D) La forte contribution de la luminescence visible autour de 615 nm (dans le rouge) atteste de la densité importante de défauts (essentiellement lacunes d'oxygènes)

▪ Echantillon 3:

Nanoparticules synthétisées par techniques hydrothermales en conditions supercritiques⁸⁴ par l'équipe MaNaPI de l'Institut Carnot de Bourgogne. Les réactifs de solution (nitrate de zinc et hydroxyde de potassium) sont mélangés à l'eau supercritique dans un réacteur. La taille moyenne de particule a été déterminée par analyse TEM à $16\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$. Une analyse EDX effectuée par nos collaborateurs a montré l'absence de polluants inorganiques. Le spectre infrarouge obtenu est très similaire à celui obtenu sur l'échantillon 2 et conclut à l'absence de polluants.

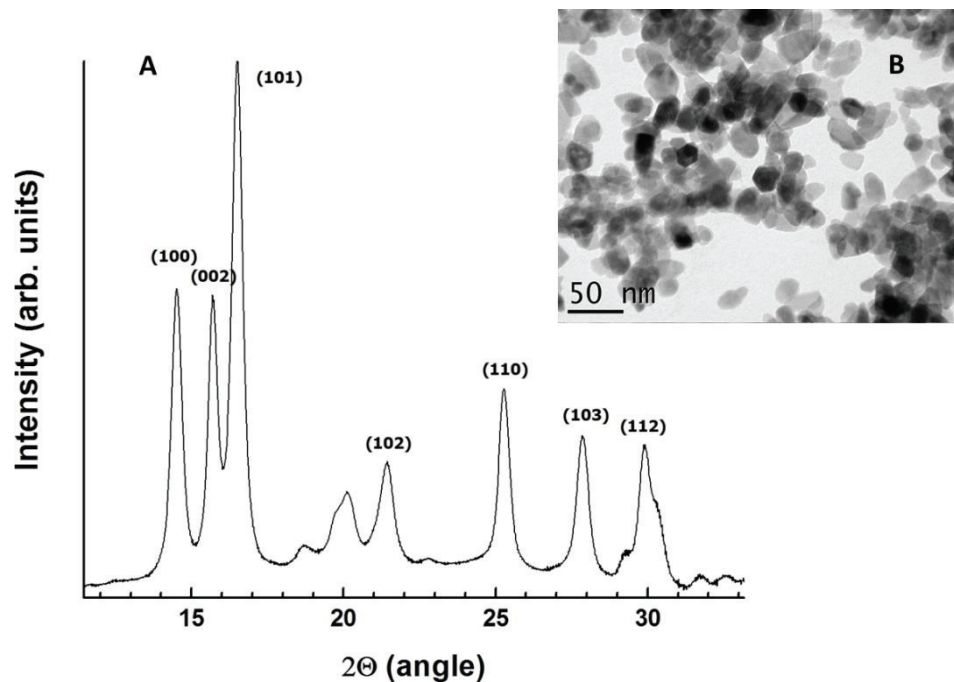


Figure 5.13: (A) Diffractogramme, le diagramme de Williamson-Hall détermine une taille de 19 nm (voir figure 3.5). (B) image TEM. L'analyse par TEM a déterminée une taille de 16 ± 2 nm

▪ Echantillon 4:

Nanoparticules obtenu par l'utilisation de polyol (ex : éthylène glycol, diéthylène glycol, propanediol, etc) ⁷⁵ comme solvant afin de produire des nanoparticules métalliques ou d'oxyde ⁷⁵ [Sul Lee]. Ces échantillons nous ont été fournis par Samir Farhat et Mongia Hosni, du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l'université Paris 13 Nord.

Les mesures effectuées par DRX et TEM montrent que les nanoparticules synthétisées par voie polyol sont de forme sphérique et la distribution de taille est centrée autour de 25-30 nm. Le spectre de FT-IR apparaît comme identique aux spectres précédents à ceci près qu'on note deux fortes bandes d'absorption, respectivement à 1456 et 1512 cm^{-1} . L'identification de ces bandes n'est pas parfaitement certaine mais semble fortement être attribuée à la présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) ⁸⁵, un polymère organique introduit durant la synthèse afin de prévenir l'agglomération des particules ⁷⁵.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

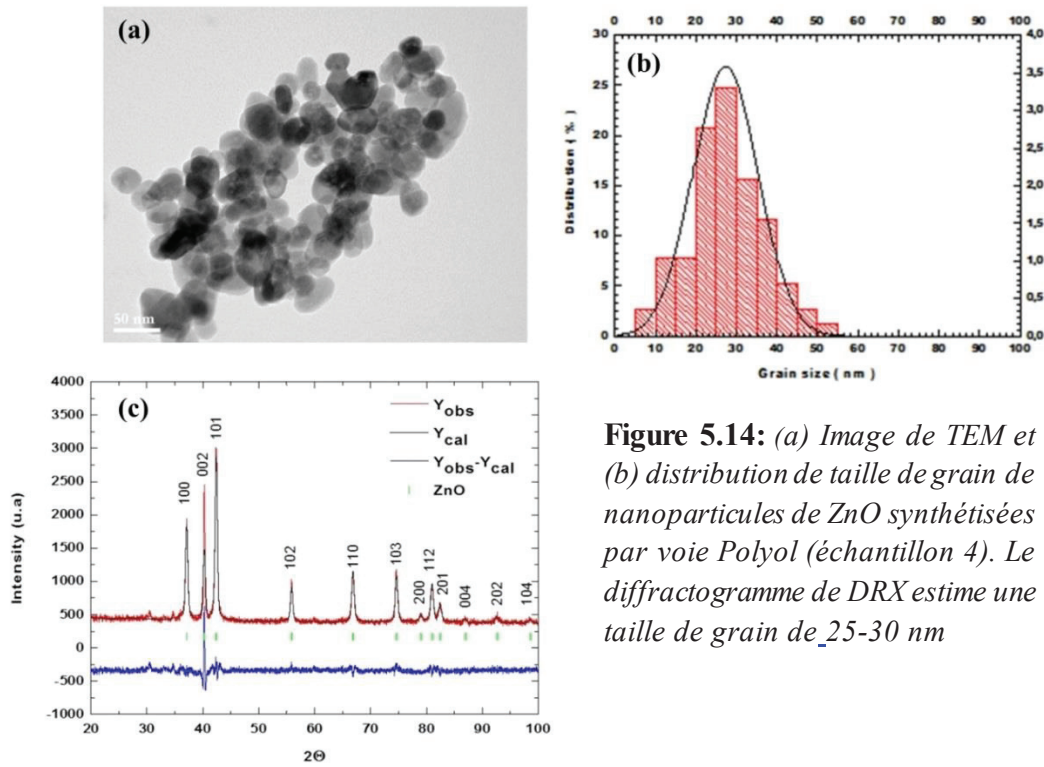


Figure 5.14: (a) Image de TEM et (b) distribution de taille de grain de nanoparticules de ZnO synthétisées par voie Polyol (échantillon 4). Le diffractogramme de DRX estime une taille de grain de 25-30 nm

Nous présentons ci-après les spectres FT-IR obtenus dans les échantillons 2, 3 et 4.

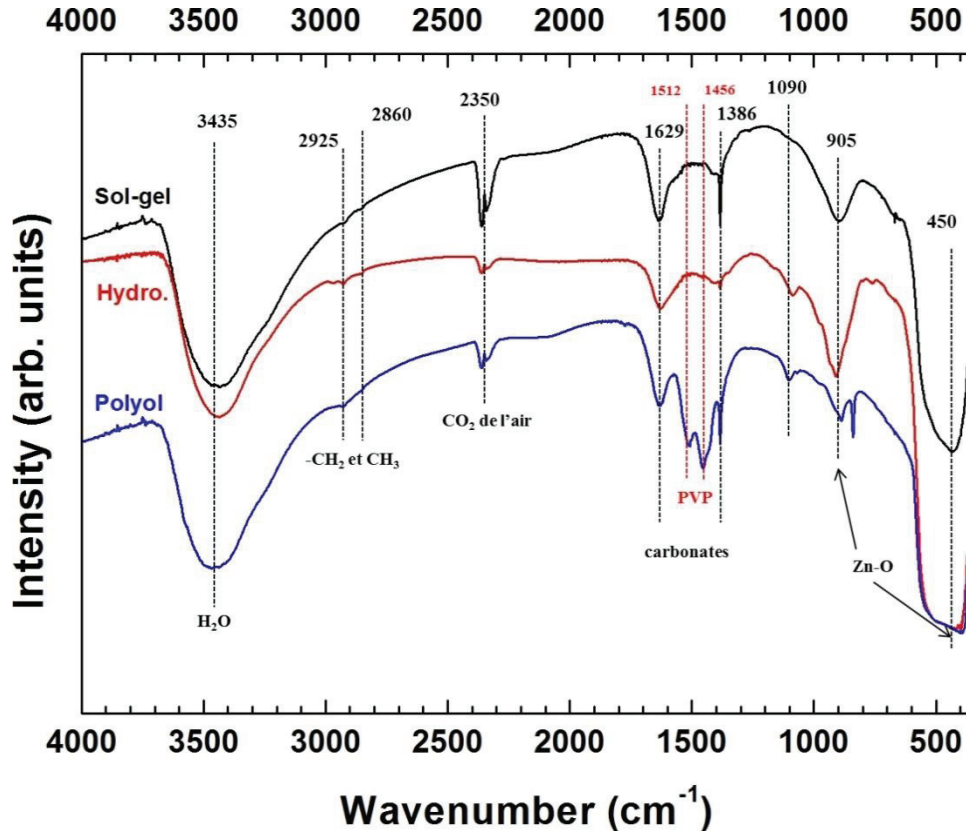


Figure 5.15: Spectres de FT-IR obtenus dans les échantillons synthétisés par voie sol-gel (noir), hydrothermale (rouge) et polyol (bleue).

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

5.3.3 Comparaisons de la luminescence excitonique

Les spectres d'émission excitonique acquis à 15K dans les échantillons 1, 2 et 3 sont présentés en Fig. 5.16. A cette température, la luminescence excitonique est attendue comme dominée par l'émission des excitons liés aux défauts peu profonds. Bien que le spectre d'émission de l'échantillon synthétisé par LECBD soit bien défini et puisse permettre une attribution des différentes composantes, les spectres d'émissions des deux autres échantillons sont extrêmement larges et totalement occultés par les répliques phonons. Aucune indexation des différentes composantes ne peut ainsi être effectuée sur ces deux échantillons mais cela atteste d'une densité de défauts considérablement plus importante que pour l'échantillon 1 ⁸⁶.

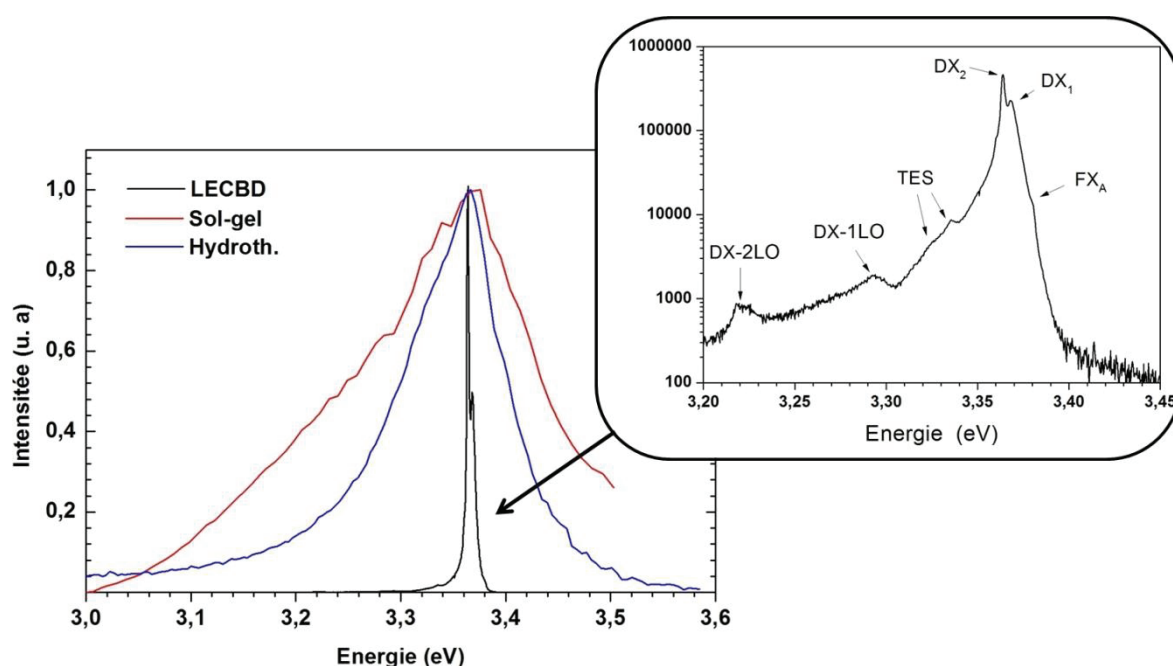


Fig 5.16: Spectres d'émissions excitoniques à 15 K dans les échantillons 1 (en noir), 2 (rouge) et 3 (bleue) respectivement. Les spectres d'émission des échantillons 2 et 3 sont incommensurablement plus larges que ceux de l'échantillon 1 et dominés par les répliques phonons (attribuées à une densité de défauts importante), empêchant toute indexation des différents types de défauts. L'encart (à droite en échelle logarithmique) permet d'observer que l'émission de l'échantillon synthétisé par LECBD (échantillon 1) est dominée par les excitons liés à des défauts de type donneur (DX). Les contributions FX, TES (Two Electron Satellite) et DX-1,2LO désignent respectivement l'exciton libre, des transitions associées aux différents défauts et les répliques phonons de l'exciton lié.

De ce qui précède, les nanoparticules synthétisées par LECBD semblent s'approcher de nanoparticules "modèles" équivalentes à ce que l'on pourrait qualifier de "nanomonocristaux". Ce procédé de synthèse permet en effet d'obtenir d'une part une bonne qualité de surface grâce à la reconstruction des surface libres en ultra vide (synthèse propre, absence de ligands), et d'autre part de bonnes stoechiométries et cristallinités grâce à une synthèse hors équilibre thermodynamique. Précisons que nous présenterons des spectres Auger ainsi que la luminescence visible dans l'échantillon 1 en partie (5.4.3.3).

Dans ce qui suit, nous caractériserons tout d'abord les différents échantillons par spectroscopie Raman puis nous étudierons leur polymorphisme sous pression.

5.3.4 La spectroscopie Raman dans l'oxyde de zinc ZnO

5.3.4.1 Les modes de vibration de la structure wurtzite

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc$ et possède quatre atomes par maille élémentaire, chacun d'eux occupant un site $C3v$. Un total de douze modes phonons est attendu : un acoustique longitudinale (LA), deux acoustiques transverses (TA), trois optiques longitudinaux (LO) et 6 modes optiques transverses (TO). En s'appuyant sur la théorie des groupes, on trouve que les phonons optiques (représenté en Fig. 5.17) au centre de la zone de Brillouin Γ se décomposent selon la représentation irréductible suivante :

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (5.4)$$

Les modes de symétrie A et B mettent en jeu un déplacement des atomes le long de l'axe c tandis que pour les modes de symétrie E le déplacement s'effectue perpendiculairement à l'axe c (figure 17). Les modes A_1 et E_1 se manifestent par une oscillation des deux sous réseaux rigides de Zinc et d'Oxygène. Il en résulte ainsi un moment dipolaire oscillant qui définit ces deux modes comme étant polaires. De par leur caractère polaire et en raison du champ électrique macroscopique associé aux phonons LO, les modes A_1 et E_1 sont chacun séparés en deux composantes LO et TO de fréquences différentes. Concernant les modes B_1 et E_2 , l'un des sous réseaux reste relativement rigide tandis que dans l'autre les atomes concernés vibrent dans des directions opposées. En prenant pour exemple le mode B_1 , l'oscillation du sous réseau d'atome lourd Zn correspond au mode B_1 (low) tandis que le mode B_1 (high) met en jeu le sous réseau d'atomes plus légers O. La même définition s'applique aux modes E_2 et l'on obtient ainsi les modes doublement dégénérés de faible énergie E_2^{low} et de haute énergie E_2 (high). Les modes polaires A_1 et E_1 sont à la fois actifs en Raman et en Infra Rouge (IR). Les modes B_1 sont quant à eux inactifs tandis que les deux branches E_2 sont uniquement actives en Raman.

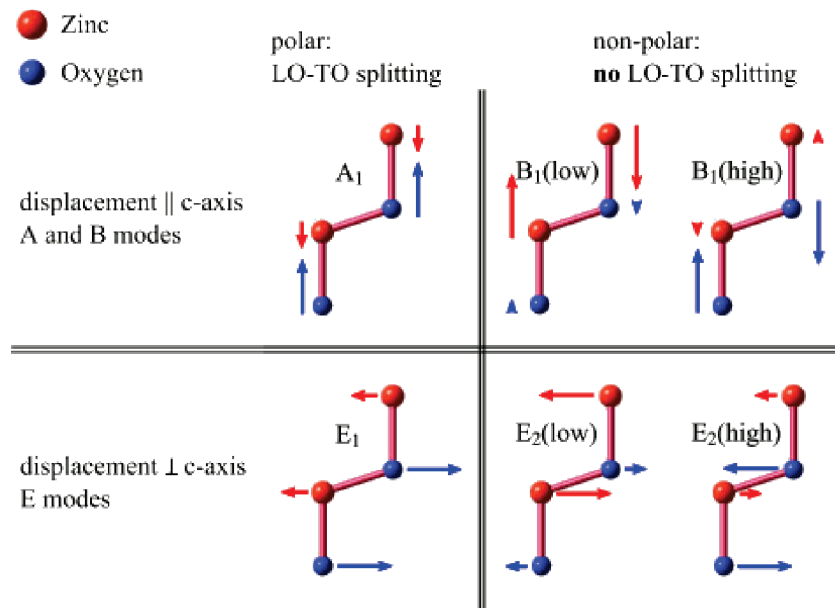


Fig. 5.17: Représentation des modes phonons optiques de ZnO⁸⁷. La longueur des flèches correspond à la valeur des vecteurs propres des phonons correspondants, calculés par DFT dans⁸⁸

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

De plus, compte tenu que dans la structure wz-ZnO, les forces électrostatiques (à longue portée) sont dominantes vis-à-vis de l'anisotropie⁸⁹ des forces interatomiques (à courte portée), la séparation en énergie LO-TO est plus importante que la séparation A_1 - E_1 . De ce qui précède, six modes Raman de premier ordre sont attendus dans nos spectres⁹⁰.

5.3.4.2 Mesures Raman à conditions ambiantes

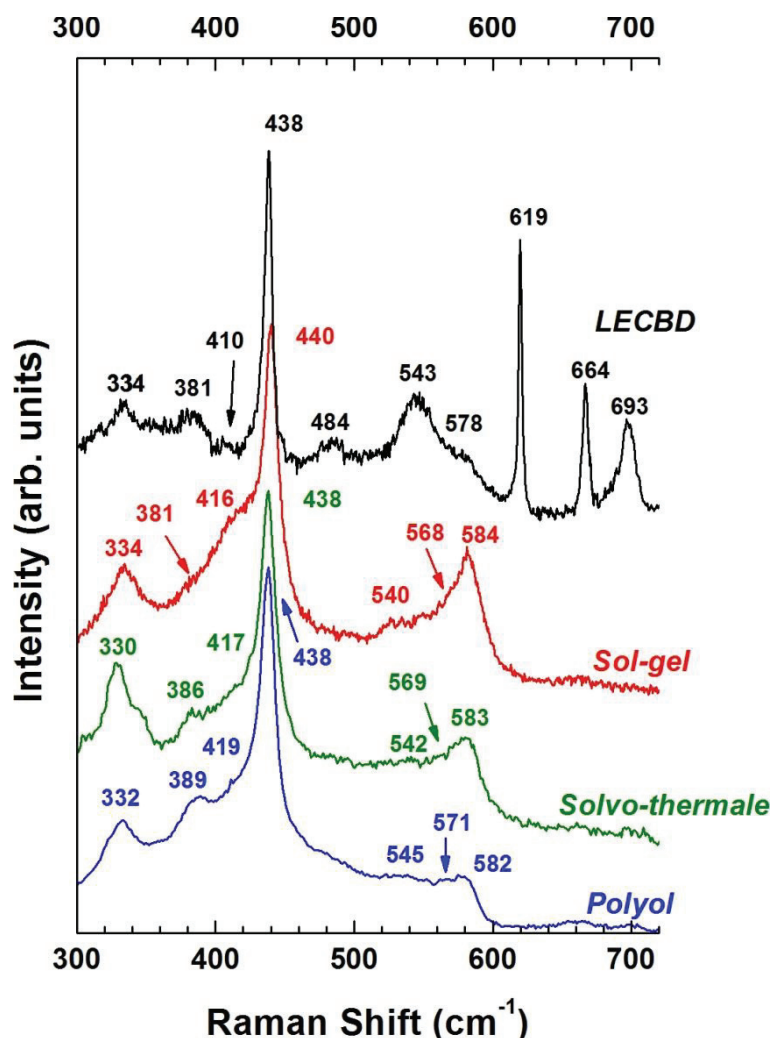


Fig. 5.18: Spectres Raman à conditions ambiantes de nanoparticules de ZnO-wurtzite synthétisées (de haut en bas) par : LECBD (échantillon 1), voie sol-gel (échantillon 2), voie solvo-thermale (échantillon 3), voie polyol (échantillon 4). Les détails des différentes synthèses sont présentés en partie 5.3

Les spectres Raman obtenus à condition ambiante dans les quatre échantillons d'oxyde de zinc nanométrique décrits en partie 5.3 sont représentés dans la Fig. 5.18. Les fréquences associées dans la littérature aux modes optiques actifs en Raman dans l'oxyde de zinc massif et nanométrique ainsi que nos résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 5.2. Les pics les plus intenses correspondent aux modes de symétrie E_2 (E_2^{high} et E_2^{low}) et sont respectivement situés pour des échantillons massifs à 99 cm^{-1} et 439 cm^{-1} . Le pic attribué au mode basse fréquence E_2^{low} n'étant que peu visible dans les spectres pris sur les échantillons

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

1 et 2 en raison de limitations techniques (dues au filtre Notch) lors de leurs acquisitions nous avons volontairement coupé le spectre à 300 cm^{-1} .

Bien que les spectres présentés soient relativement similaires et attestent d'une structure purement de type wurtzite, certaines différences subsistent néanmoins et reflètent d'une certaine façon la forte inhomogénéité des spectres Raman présentés dans la littérature sur ZnO. Ces différences sont discutées dans ce qui suit de manière non exhaustive et nous invitons le lecteur à se référer à la référence ⁹¹ pour plus d'informations. Nous pouvons tout de même évoquer qu'un élargissement des pics ainsi qu'un décalage en fréquence sont généralement attendus pour des nanoparticules et expliqués à l'aide d'un modèle de confinement de phonon (PCM) ⁹². De plus la réduction en taille et l'augmentation des contraintes du réseau tendent à diminuer la section efficace de diffusion ⁵⁶. Enfin, notons qu'un élargissement des pics Raman peut être attendu en raison d'une large distribution en taille de nanoparticules.

Remarque importante : L'une des différences les plus marquées entre les spectres présentés concerne le domaine des hautes fréquences (au-delà de 600 cm^{-1}), pour lequel trois pics fins et de forte intensité (respectivement à 619 , 664 , 693 cm^{-1}) ne sont observés que sur l'échantillon synthétisé par LECBD. L'attribution et l'interprétation de ces pics ont suscité de nombreuses recherches et expériences durant cette thèse. Nous avons, dans un premier temps, abouti à la conclusion inattendue que ces pics correspondaient à des modes de combinaisons reflétant la haute cristallinité des échantillons synthétisés par voir LECBD. Il s'avèrera finalement qu'ils témoignent de la présence d'un polluant relativement inattendu introduit post-synthèse. Notons de même que le pic à 543 cm^{-1} , en premier lieu attribué au mode $2B_{1\text{low}}$ (voir tableau 5.2) et normalement inactif en Raman, semble finalement attribuable à ce polluant. De nouvelles expériences s'affranchissant de ces pics sont toujours prévues mais ont été grandement retardées en raison de problèmes de synthèse. Dans un souci de lisibilité du manuscrit une partie des cheminements, expériences et interprétations obtenues durant cette thèse sont rapportés en Annexe III.

Concernant le pic E_2^{high} (associé au sous réseau d'oxygène), certains auteurs ont rapporté un décalage en énergie significatif (de 4 à 20 cm^{-1}) ^{55,56,92-94} ainsi qu'un élargissement de ce mode dans des nanocristaux d'oxyde de zinc en comparaison d'échantillons massifs. Un tel décalage en fréquence n'est pas observé dans nos échantillons, les faibles variations de fréquence ($\pm 1\text{ cm}^{-1}$) pouvant être attribuées à l'erreur expérimentale. Bien que de nombreuses hypothèses (confinement de phonons, contraintes interne, ...) ^{55,56} aient été avancées pour expliquer une telle déviation à l'échelle nanométrique, Alim et al. ⁹⁵ ont montrés qu'elle pouvait dans certains cas, simplement s'expliquer comme résultant d'un chauffage de l'échantillon. Ils ont en effet estimé que lors de l'utilisation de Raman résonnant, ($\lambda \approx 368\text{ nm}$), le laser induit une forte élévation de la température au sein de l'échantillon allant jusqu'à 700°C pour une puissance laser de 10 mW . Cet effet est d'autant plus important dans le cas de nanoparticule en raison de l'importante surface de contact avec l'air (agissant comme un isolant thermique) dans l'échantillon. Il est intéressant à ce titre de remarquer qu'une majorité des études rapportant un tel décalage ont été effectuées en condition de

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Raman résonnant. Notons tout de même qu'un tel décalage vers les basses fréquences de nombreux modes a été observé dans des conditions non résonnantes ($\lambda = 514.5$ nm) sur des échantillons obtenus par broyage ^{27,55}. A défaut de l'interprétation avancée s'appuyant sur un modèle de confinement de phonon, nous pensons que ce décalage provient encore une fois d'un échauffement laser de l'échantillon exalté par la forte porosité ⁹⁵ (attendue dans les échantillons obtenus par un broyage prolongé ²⁷) de l'échantillon. Notons enfin qu'une dernière hypothèse pouvant être formulée provient des résultats de Chassaing ²⁴ dans lesquels il montre que la présence de ligands en surface est susceptible d'étirer la nanoparticule et conduire à un décalage du mode E_2^{high} vers les basses fréquences (de $1-2 \text{ cm}^{-1}$)

Aucun échauffement ni décalage en fréquence du mode E_2^{high} n'est observé dans nos échantillon lors de l'utilisation d'un laser dans le visible (dont la puissance en sortie du laser n'excédait pas 20 mW). L'absence d'un tel décalage peut être généralisée aux autres pics et rejoint les conclusions de S. L. Zhang ayant observé l'absence de décalage en fréquence pour les modes optiques en fonction de la taille ⁹⁶.

Mode Raman	Littérature	Données expérimentales				Symétrie du mode	Points / chemins de Zone de Brillouin
		LECBD	Sol-gel	Solvo-thermale	Polyol		
E_2^{low}	99 ^a ; 101 ^{b; d}	100	99	99,543	101	E_2	Γ
$E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$	333 ^a ; 331 ^c	334	334	330	332	E_1	Γ
$A_1(\text{TO})$	378 ^a ; 380 ^b ; 382 ^c ; 384 ^d	381	381	386	389	A_1	Γ
$E_1(\text{TO})$	410 ^{a; 6} ; 408 ^b ; 414 ^c	410 (vw)	416	417	419	A_1	Γ
E_2^{high}	438 ^a ; 437 ^b ; 439 ^{c; d}	438	440	438	438	E_2	Γ
2LA; SO	483 ^a ; 484 ^d ; 490 ^f	484				E_2	M-K
2B ₁ ^{low} ; 2LA	536 ^a ; 541 ^d	543	540	542 (vw)	545 (vw)	A_1	Γ ; L, M, H
$A_1(\text{LO})$	574 ^a ; 574 ^{b; c} ; 569 ^d	578	568	569	571	A_1	Γ
$E_1(\text{LO})$, B_1^{high}	590 ^a ; 584 ^b ; 580 ^c ; 586 ^d ; 580 ⁶ , 552 ⁶	585 (vw)	584	583	582	E_1	Γ

Tableau 5.2: Attribution des modes Raman de la structure wurtzite de ZnO dans les quatre échantillons présentés dans cette étude. Nos résultats sont comparés aux données de la littérature : ^a 97, ^b 98, ^c 51, ^d 55, ^e 99. Les données en rouge désignent des attributions alternatives proposées dans la littérature.

Nous pouvons en revanche aisément observer dans les échantillons 2, 3 et 4 une importante asymétrie vers les basses fréquences du pic E_2^{high} . Au-delà d'un pur effet de taille

(confinement, dispersion en taille, etc) cet élargissement est interprété par Cusco⁹⁷ comme une relaxation de la symétrie par translation due au désordre induit par les défauts. Notons par ailleurs qu'en raison de la forte proximité des pics E_2^{high} et E_1 (TO), l'élargissement observé pourrait résulter de l'exaltation du mode E_1 (TO) dans ces échantillons. Un tel comportement a été relié dans la littérature à une mise en désordre du réseau cristallin et plus particulièrement à des défauts d'oxygène^{27,55}. Si l'on en suit ce raisonnement l'élargissement du mode E_2^{high} pourrait ainsi nous donner une première caractérisation des défauts de l'échantillon via la spectroscopie Raman. Comme nous allons le voir, l'influence des défauts sur d'autres modes optiques et en particulier sur la signature Raman du mode E_1 (LO) semble encore plus significative.

Notons en effet que bien que la fréquence du mode E_1 (LO) ($\sim 584 \text{ cm}^{-1}$) soit équivalente dans tous les échantillons, on observe que le rapport d'intensité $E_1(\text{LO}) / E_2^{\text{high}}$ est remarquablement plus faible dans l'échantillon 1 en comparaison des autres échantillons. Remarquons à ce titre que l'intensité de ce mode étant faible dans l'échantillon 1, une estimation de la position du pic est délicate, tout comme la distinction entre ce pic et celui attribué au mode A_1 (LO). A ce titre la différence importante des fréquences observées pour le mode A_1 (LO) pourrait selon Pages¹⁰⁰ refléter la présence de ligands en surface des nanoparticules provenant des synthèses 2,3 et 4 (567 cm^{-1} en présence de ligand et 575 cm^{-1} pour une surface propre). Malheureusement en raison de la difficulté à estimer correctement la fréquence de ce mode cette conclusion reste très discutable. Cette confusion entre les modes A_1 (LO) et E_1 (LO) (possible aussi dans les autres échantillons en raison de la proximité des modes) est largement présente dans la littérature et ne modifiera pas l'interprétation développée dans ce qui suit quant à l'intensité du mode E_1 (LO). De précédentes études ont reliées dans un premier temps cette exaltation du mode E_1 (LO) à la présence d'impuretés (Azote)¹⁰¹ et/ou de défauts suite à l'incorporation d'atomes dopants (Fe, Sb, Al, ...) ^{99,102-104}. De nombreuses réserves ont été émises sur cette interprétation, notamment du fait que ces modes locaux étaient indépendants de la nature de l'atome dopant. Plus récemment Šćepanović et al. ont cherché à étudier la sensibilité des mode E_2^{high} et E_1 (LO) vis-à-vis des défauts intrinsèques de l'oxyde de zinc nanométrique. L'augmentation de ces défauts est obtenue par broyage mécanique successif^{27,55,86}. Finalement les auteurs en déduisent que l'exaltation du rapport E_1 (LO)/ E_2^{high} est majoritairement reliée à la présence de défauts intrinsèques (notamment des lacunes d'oxygènes) ou extrinsèques introduits via l'incorporation d'atomes dopants. Un résultat identique ainsi qu'un important élargissement du pic E_2^{high} sont observés sur les échantillons nanométriques précédemment cités⁵⁶ obtenus par broyage.

Finalement, la comparaison des spectres présentés en figure 5.18 conduit à noter la présence d'un pic de faible intensité à 484 cm^{-1} dans l'échantillon 1 uniquement et attribué dans la littérature à un mode de surface (SO)^{24,56,105,106}. Ce mode, situé entre les modes optiques LO et TO est généralement attendu pour être silencieux en spectroscopie Raman. La compréhension d'un tel mode reste à établir : effet de défaut, reconstruction de surface ou résultat de la passivation seront des hypothèses à tester par la suite.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

5.3.4.3 Conclusions sur la signature Raman de la densité de défauts

Il est intéressant de noter que les observations par spectroscopie Raman corroborent les caractérisations effectuées précédemment et suggèrent une meilleure cristallinité (défauts intrinsèques et stoechiométrie) de l'échantillon 1. La densité de défauts initialement présente dans les échantillons 2, 3 et 4 semble ainsi se manifester (et pouvoir être identifiée) sur les spectres Raman par différentes caractéristiques, dont les plus prononcées sont un élargissement du mode E_2 (high) ainsi que l'exaltation du mode E_1 (LO).

Afin de vérifier la pertinence de cette influence des défauts sur le signal Raman, nous avons volontairement introduit une large quantité de défauts dans l'échantillon 1 via un recuit à 420 °K sous flux d' O_2 et flux d'argon, et caractérisé les échantillons avant et après recuit. Rappelons que l'augmentation de la densité de défauts (lacunes) avec la température est reliée à l'augmentation du terme d'entropie ΔS (en raison du désordre créé par ces lacunes) dans la variation d'enthalpie libre ΔG :

$$\Delta G = n_l \Delta G_f - T \Delta S_f,$$

où n_l et ΔG_f désignent respectivement le nombre de lacunes et l'enthalpie de formation de ces dernières.

Notons que par soucis de rigueur, les trois échantillons ont été obtenus à partir d'une même "fournée". Précisons par ailleurs qu'aucune coalescence n'est attendue à une telle température (nos collaborateurs de PLYRA ayant mesuré sur ces échantillons une température limite aux alentours de 700-800 K ⁷⁹).

En premier lieu nous avons tenu à vérifier la conservation de la stoechiométrie via des mesures de spectroscopie d'électron Auger (AES) présentées en figure 5.19.a. Le spectre de ZnO initial est très proche de celui observé dans une poudre de ZnO ⁷⁹, attestant de la bonne stoechiométrie de l'échantillon. Nous observons que le pic Auger autour de 986 eV (noté 2 dans la figure), caractéristique de la phase métallique (phase Zn) n'augmente pas sous recuit, indiquant ainsi l'absence d'évaporation ou d'insertion d'oxygène dans le réseau cristallin. Comme évoqué précédemment ceci provient d'une importante barrière de Mott empêchant la diffusion dans ZnO de l'Oxygène provenant de la phase gazeuse. L'absence de modification de la stoechiométrie suggère la nature intrinsèque de défauts éventuellement créés durant le recuit.

Afin de sonder l'évolution de la cristallinité, nous avons par la suite effectué des spectres de photoluminescence à températures ambiantes. L'évolution du spectre de l'exciton libre est présentée en figure 5.19.b et celui de la luminescence visible en figure 5.19.c. Concernant la figure 5.19.b, dans une structure wurtzite parfaite, seule l'observation de l'exciton libre (F_X) est attendue et aucune réplique phonon n'est permise. En présence de défauts en revanche (cas d'un cristal réel), la diffusion des répliques phonons de l'exciton libre sont attendues respectivement à 3.26 eV pour F_X -1LO et 3.16 eV pour F_X -2LO. Précisons que les domaines émetteurs étant de taille relativement élevée ($d \sim 16$ nm), aucun décalage en énergie des contributions (par effet de confinement) n'est attendu.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

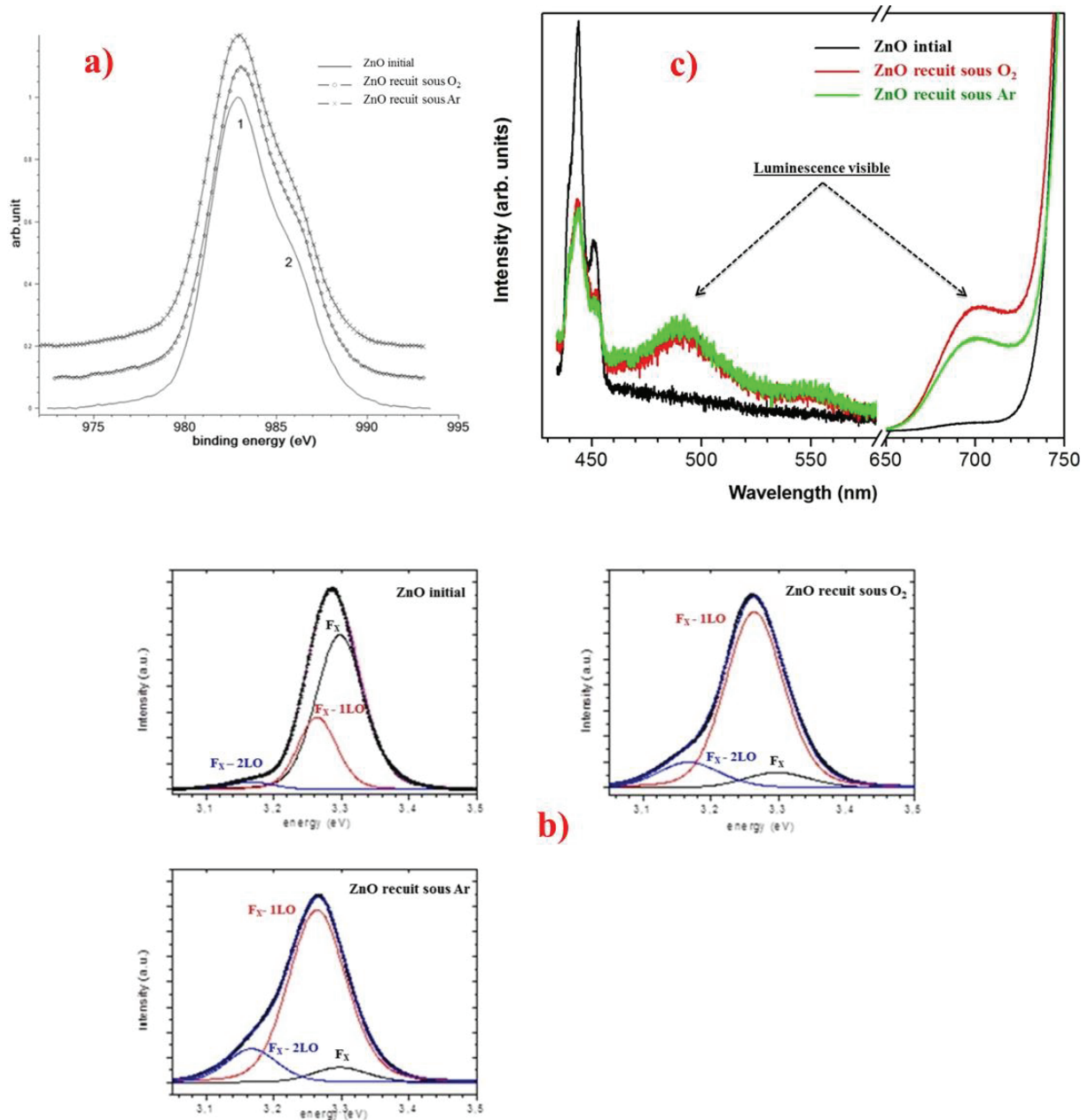


Figure 5.19 : a) Transitions LMM Auger du Zinc dans un échantillon synthétisé par LECBD avant recuit comparé aux échantillons recuit sous O₂ et Ar respectivement. L'épaule visible autour de 986 eV est caractéristique des transitions LMM du zinc dans une phase métallique et apporte une information sur la sous-stoechiométrie en O de l'échantillon. L'intensité de cette composante est ici équivalente à celle d'une poudre de ZnO de bonne stoechiométrie. b) Spectres d'émission excitonique à température ambiante des trois échantillons de ZnO. Les différentes contributions attribuées à l'exciton libre (F_x), la première (F_x-1LO) et la seconde (F_x-2LO) répliques phonon sont représentées en noir, rouge et bleu respectivement. Tandis que la contribution de l'exciton libre domine dans l'échantillon recuit, la contribution F_x-1LO devient prépondérante dans les échantillons recuits attestant de la création de défauts cristallins. c) L'augmentation de la luminescence dans le visible après recuit traduit la création de défauts de cristallinité (lacunes d'oxygène et de zinc ¹⁰⁷).

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

La présence de ces répliques permet non seulement de témoigner qualitativement de la cristallinité de l'échantillon mais il est aussi possible via le facteur dit de Huang-Rhys (HR) d'estimer quantitativement la qualité cristalline de l'échantillon. Il est clair sur la figure 5.19.b que le signal des nanoparticules avant recuit est dominé par la contribution F_X à 3.30 eV. Le facteur HR associé, défini comme I_1/I_0 (où I_1 et I_0 désignent les intensités de F_X-1LO et de F_X respectivement), est estimé à seulement 0.39. Concernant les échantillons recuits sous O_2 et Ar en revanche, le facteur de Huang-Rhys obtenu est estimé à 10.5 et 12.3 respectivement. L'augmentation significative du facteur HR lors de recuits indique ainsi clairement la dégradation de la qualité cristalline des nanoparticules. L'augmentation significative de la luminescence visible dans les échantillons recuits appuie ces conclusions.

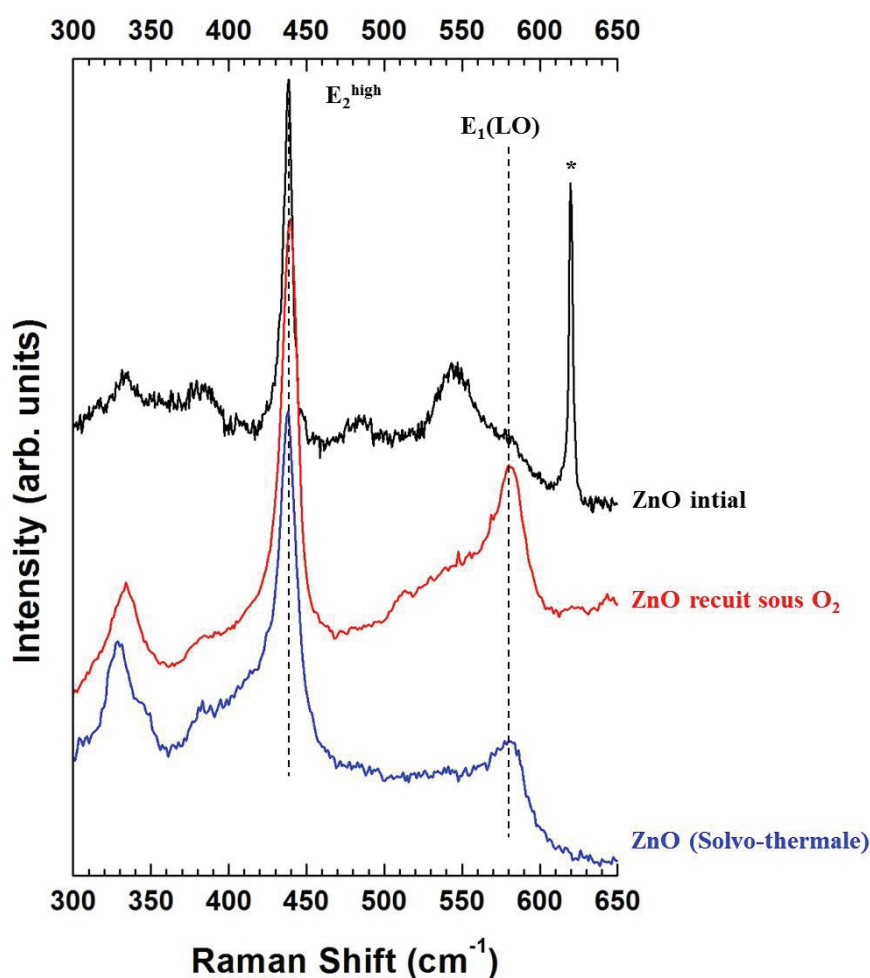


Figure 5.20: (à gauche) Spectres Raman à conditions ambiantes de l'échantillon 1 avant recuit, de l'échantillon 1 recuit sous flux d' O_2 et de l'échantillon 3 à titre de comparaison. Le pic surmonté d'une * correspond à un pic de pollution (voir annexe III). L'augmentation de la densité de défauts se manifeste essentiellement par l'exaltation du pic attribué au mode $E_1(LO)$.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Nous présentons en figure 5.20 les spectres Raman obtenus avant et après recuit sous O_2 (le recuit sous Ar conduit à un spectre similaire) ainsi que le spectre de l'échantillon obtenu par voie hydrothermale à titre de comparaison. Le tableau à droite de la figure présente les différentes caractéristiques des pics Raman associés aux modes E_2^{high} et $E_1(LO)$. Aucun décalage en fréquence significatif n'est observé après recuit. Un élargissement du mode E_2^{high} est en revanche observé et devient comparable à la valeur observée sur l'échantillon 3. Notons à nouveau que ce résultat est difficilement appréciable en raison de la possible exaltation du mode $E_1(TO)$ à basse fréquence ($\sim 415 \text{ cm}^{-1}$). L'impact du recuit est en revanche particulièrement frappant sur l'augmentation en intensité du mode polaire $E_1(LO)$ (suivi par le ratio $I(E_1(LO))/I(E_2^{high})$). L'intensité de ce dernier devient comparable à celle observé dans l'échantillon obtenu dans un échantillon caractérisé avec une densité de défauts importante (échantillon 3). Notons par ailleurs que les valeurs obtenues sur ces deux échantillons sont du même ordre de grandeur que les observations de la littérature sur des échantillons (obtenus par broyage) de taille équivalente^{55,94}. Ces résultats sont par ailleurs cohérents avec l'étude de Windisch¹⁰⁸ dans laquelle une démarche inverse à la nôtre est effectuée. Ce dernier a en effet observé que la "guérison" des lacunes d'oxygène par recuit sous H_2 s'accompagnait d'une diminution prononcée du mode $E_1(LO)$.

Les mesures obtenues par les différentes techniques de caractérisation (Auger, photoluminescence, Raman) attestent de la création de défauts de cristallinité dans le recuit sous O_2 de l'échantillon obtenu par LECBD. De plus, l'exaltation du mode polaire $E_1(LO)$ après recuit (et donc après création de défauts) semble valider la sensibilité de ce dernier aux défauts intrinsèques de l'échantillon. Le suivi de ce mode peut ainsi être envisagé comme une sonde accessible par spectroscopie Raman de la cristallinité des nanoparticules de ZnO

		ZnO initial	ZnO recuit O_2	ZnO Solvo-thermale
E_2^{high}	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	438	438.9	437.8
	HWHM (cm^{-1})	3.3	5.5	5.9
$E_1(LO)$	$\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	578	580.5	579.7
	HWHM (cm^{-1})	3.8	8.7	10.3
$I(E_1(LO))/I(E_2^{high})$		0.02	0.33	0.21

Tableau 5.3 Fréquence (ω), largeur à mi-hauteur (HWHM) et intensité relative ($I(E_1(LO))/I(E_2^{high})$) des modes $E_1(LO)$ et E_2^{high} .

Dans ce qui suit, nous présenterons les spectres Raman obtenus durant un cycle pression sur les différents échantillons de ZnO présentés précédemment. Ces échantillons sont de tailles équivalentes et ne diffèrent que par leur voie de synthèse. Cette approche nous permettra ainsi d'étudier l'impact de la densité de défauts sur le polymorphisme sous pression de ZnO à ces échelles. Rappelons à ce titre que la transition wz-NaCl est attendue autour de 12-15 GPa (pour les tailles étudiées ici) selon la littérature^{28,58,61}.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

5.4 Mesures de spectroscopie Raman sous hautes pressions

Echantillon 1 (LECBD)

La figure 5.21 présente l'évolution des spectres Raman dans l'échantillon 1 durant un cycle pression depuis la pression ambiante jusqu'à 16.9 GPa. Durant cette étude nous considérerons généralement l'évolution du pic le plus intense (E_2^{high}) comme la signature de la phase wurtzite. Lors de la compression, nous observons tout d'abord un décalage attendu du mode E_2^{high} vers les hautes énergies ainsi qu'une diminution en intensité.

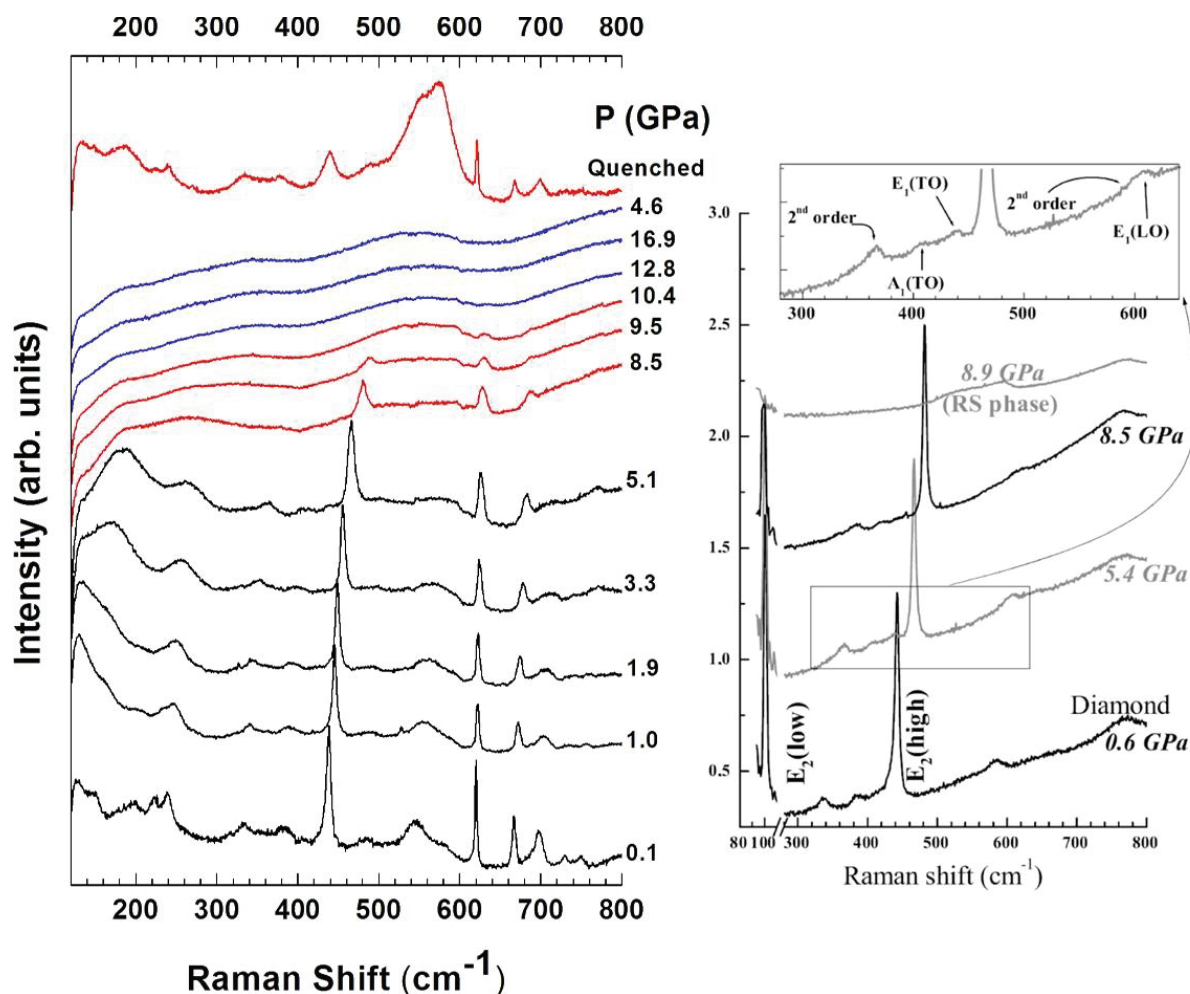


Fig. 5.21: (à gauche) Spectres Raman de nanoparticules de ZnO (échantillon 1) durant un cycle sous pression. Les courbes noires, bleues et rouges désignent respectivement la phase wurtzite, la phase haute pression et un mélange de ces deux phases. Le spectre le plus haut est attribué à l'échantillon récupéré à pression ambiante après le cycle sous pression. (à droite) Spectres Raman obtenus lors de la compression d'un monocristal de ZnO (micrométrique)⁵¹. Aucun pic Raman n'est attendu dans la structure NaCl atteinte à 8.9 GPa. La comparaison des profils Raman à haute pression, nous permet d'attribuer le signal haute pression observé sur nos échantillons à la transition vers la phase NaCl.

Aux alentours de 8.5 et 9.1 GPa, nous pouvons observer la disparition progressive de ce pic au profit de l'apparition d'un très large signal et de faible intensité autour de 580 cm^{-1} . Cette

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

modification du spectre Raman est attribuée à la transition de la structure wurtzite vers la structure cubique de type NaCl^{51,63,109}. En effet, la structure NaCl, de symétrie Fm3m ne présente aucun mode optique de premier ordre actif en spectroscopie Raman. Le faible signal observé peut être attribué à des modes de second ordre et devient dominant dès 10.4 GPa. La structure cubique demeure stable jusqu'à la pression maximale. Durant la décompression, la phase haute pression demeure stable bien au-delà de la pression de transition obtenue lors de la compression, traduisant ainsi l'hystérésis attendue de la transition. Le signal Raman de l'échantillon récupéré à pression ambiante comprend le signal de la structure wurtzite initiale ainsi qu'un signal intense autour de 580 cm⁻¹ attribué à la création de désordre durant le cycle en pression. La structure obtenue à pression ambiante est donc constituée d'un mélange entre la structure wurtzite initiale et une structure désordonnée (associée à la structure NaCl). Sans détailler davantage pour l'instant, nous pouvons d'ores et déjà remarquer que la pression de transition observée dans cet échantillon s'éloigne significativement de la valeur attendue dans la littérature et demeure très proche de la pression de transition observée dans un échantillon massif.

Echantillon 2 (sol-gel)

Nous représentons dans la figure 5.22 les spectres Raman obtenus dans l'échantillon 2 synthétisé par voie sol-gel durant un cycle en pression jusqu'à 18.2 GPa.

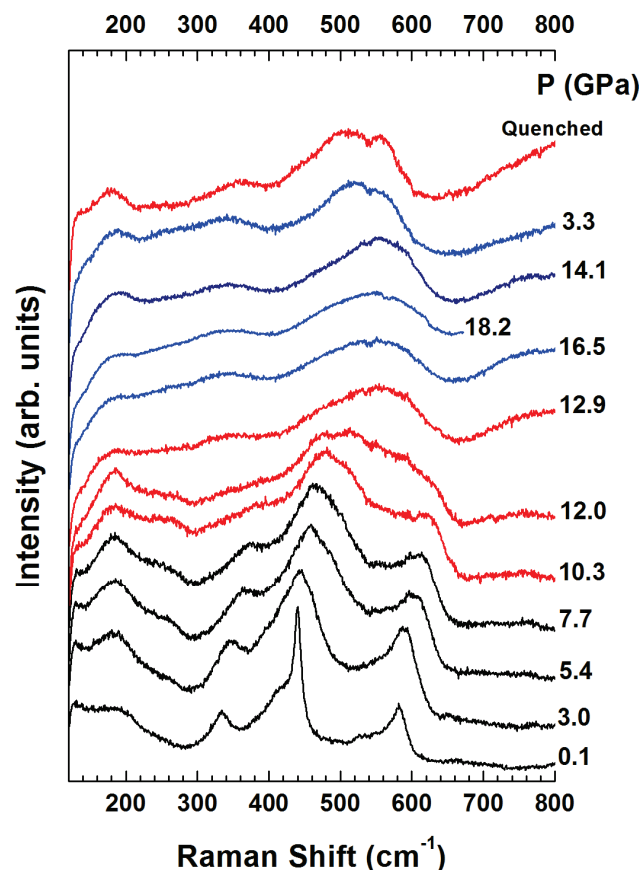


Fig. 5.22 : Spectres Raman obtenus dans l'échantillon 2 durant un cycle sous pression (les codes de couleurs sont établis de façon identique qu'à la Fig. 5.21)

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Une transition de phase débute vers 10.3 GPa et se termine aux alentours de 13 GPa entre la structure hexagonale initiale et la structure haute pression cubique (comme l'atteste le signal, très similaire à celui observé précédemment). Bien que la structure haute pression atteinte soit semblable à celle observée sur l'échantillon 1, il est intéressant d'observer qu'ici, la pression de transition est plus élevée et s'approche de celle prédite dans la littérature. Le signal de l'échantillon après décompression présente des contributions très larges et est attribué à un mélange de structures wurtzite et NaCl désordonnées (voir 5.5.2).

Echantillon 3 (solvo-thermale)

Observons maintenant sur la figure 5.23 l'évolution sous pression de l'échantillon synthétisé par voie polyol et caractérisé précédemment comme présentant davantage de défauts structuraux que les échantillons précédents. Durant la compression, nous observons entre 9 et 14 GPa la coexistence de la phase wurtzite initiale et de la phase haute pression. Au-delà de cette pression, seul le signal de la structure haute pression subsiste et reste stable jusqu'à la pression maximale atteinte de 16 GPa.

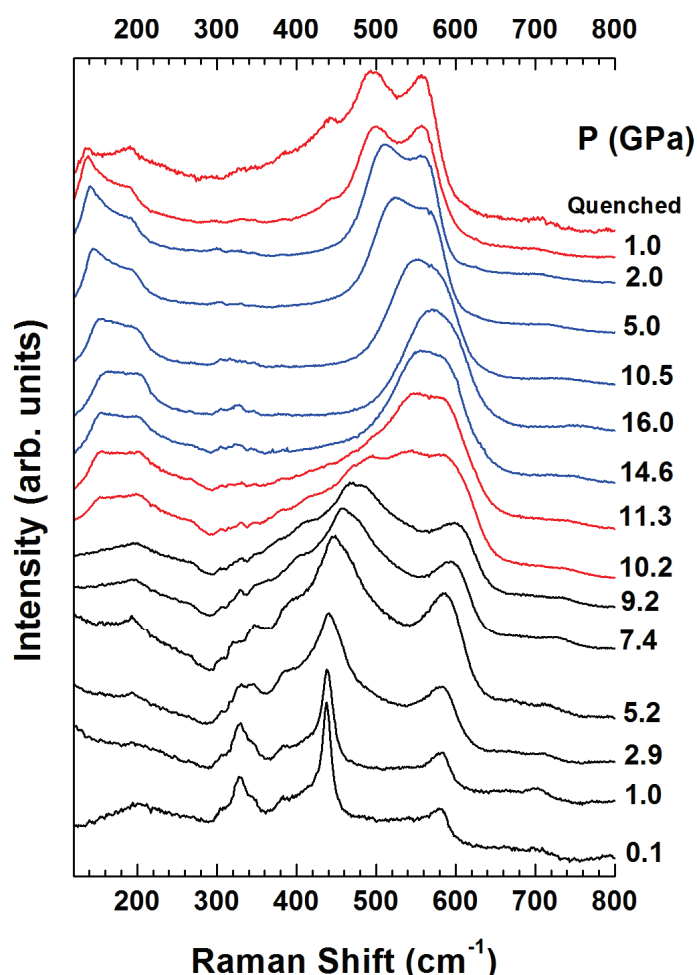


Fig. 5.23 : Spectres Raman obtenus dans l'échantillon 3 durant un cycle sous pression (les codes de couleurs sont établis de façon identique qu'à la Fig. 5.21)

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Il est extrêmement intéressant de noter que ce signal est significativement plus fin que précédemment et intense pour un signal attendu de 2nd ordre. On note, de plus, l'apparition de pics à basse fréquence absents dans les échantillons 1 et 2. La nature de ce signal et de la phase haute pression observée seront discutées ci-après et nous attribuerons pour l'instant cette structure haute pression à une "structure désordonnée". Notons finalement que la pression de transition observée ici est encore une fois plus élevée que dans l'échantillon 1 et est cohérente avec la valeur prédite par la littérature ($P_T \sim 12 - 15 \text{ GPa}$) pour cette taille de nano-grains. Durant la redescente, le pic situé autour de 564 cm^{-1} se sépare en deux composantes et l'on peut observer la croissance d'un mode de forte intensité à basse fréquence (142 cm^{-1}). Finalement, la phase obtenue après le cycle sous pression semble être formée d'un mélange entre structures wurtzite et structure haute pression.

Echantillon 4 (polyol)

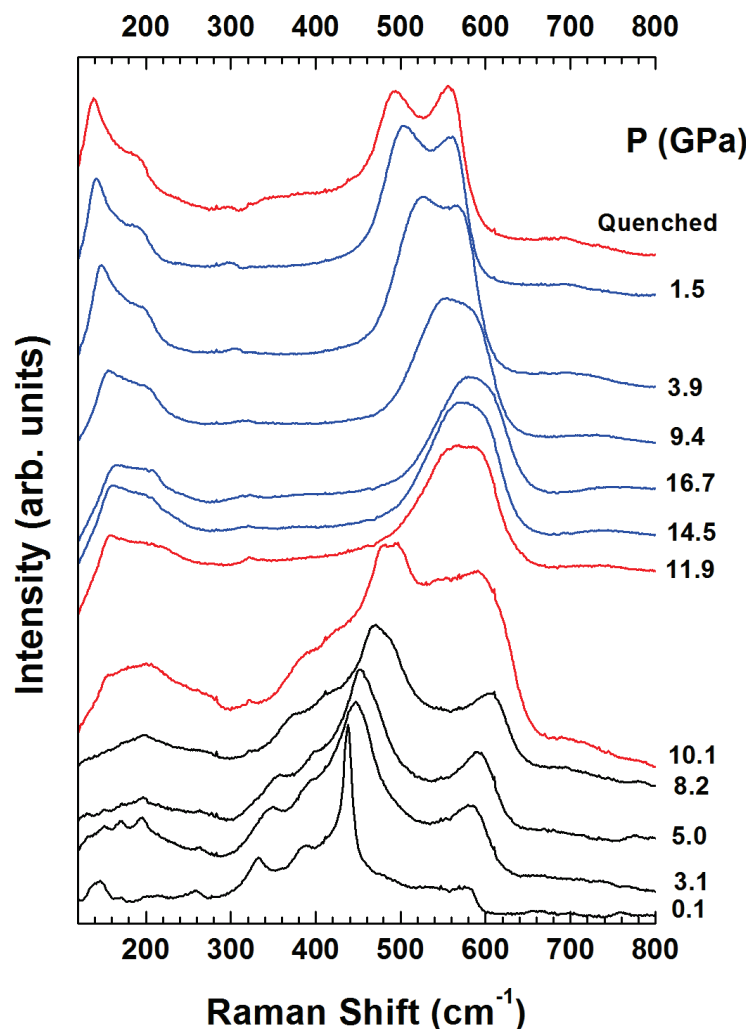


Fig. 5.24 : Spectres Raman obtenus dans l'échantillon 4 durant un cycle sous pression (les codes de couleurs sont établis de façon identique qu'à la Fig. 5.21)

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Nous présentons finalement en Fig. 5.24 l'évolution sous pression des spectres Raman obtenus dans l'échantillon 4 entre la pression ambiante et 16.7 GPa. Le comportement sous pression de cet échantillon est très semblable à celui de l'échantillon 3 synthétisé par voie solvo-thermale. En effet, à la fois la gamme de transition (entre 10 et 13 GPa) et la phase haute pression sont similaires. Après décompression, les conclusions sont identiques à celles des échantillons précédents.

Conclusions de l'étude Raman

La Fig. 5.25 synthétise les différents comportements sous pression des quatre échantillons présentés précédemment ainsi que d'un autre échantillon (LECBD recuit) dont l'étude sous pression sera discutée en partie 5.4. Nous observons clairement que malgré une taille de grain identique entre les échantillons, les spectres Raman sous pression ainsi que les pressions critiques diffèrent selon les voies de synthèses utilisées.

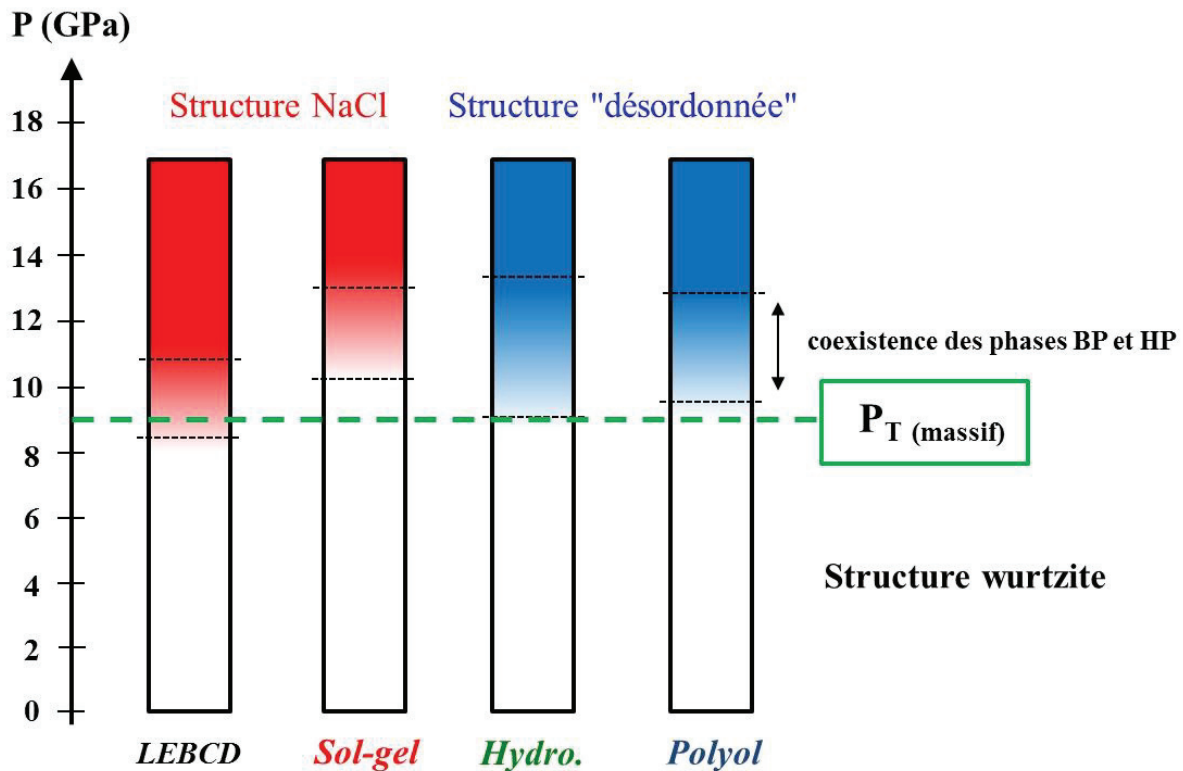


Fig. 5.25 : Synthèse du comportement sous pression des différents échantillons présentés précédemment. En fonction de la synthèse (pour une même taille de cristallite), la pression de transition, la gamme de coexistence et la structure haute pression obtenue varient significativement. La pression de transition dans une poudre $P_{T(\text{massif})}$ a été prise à environ 9 GPa.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

De cette étude expérimentale, trois observations importantes méritent d'être discutées :

i) La structure atteinte à haute pression semble dépendre de la voie de synthèse. Concernant les échantillons 1 et 2 le signal obtenu à haute pression correspond à une structure cubique NaCl comme attendue dans la littérature. En revanche, le signal observé sur les échantillons 3 et 4 ne saurait être directement attribué à une structure NaCl et se doit d'être discuté.

ii) La pression de transition moyenne est fortement dépendant de la voie de synthèse et ce, même pour une taille fixe. Cette conclusion reste observable pour deux échantillons présentant le même chemin de transition (la transition vers la structure NaCl apparaît à plus haute pression dans l'échantillon 2 que dans l'échantillon 1). La pression de transition obtenue dans un échantillon ayant une faible densité de défauts présente une pression de transition proche de la pression de transition observée dans un matériau massif.

iii) Bien qu'aucune dépendance en taille ne semble apparaître dans l'échantillon 1 concernant la pression de transition, on remarque tout de même que la gamme de pression de transition est significativement plus importante (~3 GPa) que dans le matériau massif (~0.5 GPa). Remarquons par ailleurs que cette gamme de pression sur laquelle la transition s'effectue semble elle-même dépendante de la voie de synthèse.

Influence du milieu transmetteur de pression ?

Il nous semble à ce stade important de discuter de la pertinence des résultats obtenus sans utilisation de milieux transmetteurs de pression (MTP). Comme il été introduit au chapitre 3.2.3, leur utilisation dans l'étude de matériaux massifs permet de conserver des conditions (quasi-)hydrostatiques durant la compression. De nombreuses études^{49,57,110} ont rapporté une différence significative de la pression de transition dans un échantillon massif selon que la compression soit effectuée avec ou sans MTP. Bayarjargal et al.¹¹⁰ ont ainsi observé dans ZnO une transition wz-rs à 9 et 10 GPa lors de compressions respectivement non hydrostatiques et avec PMT.

Cependant, nous avons évoqué au chapitre 3.2.3 que bien que l'absence de milieu transmetteur de pression conduise dans une poudre micrométrique à des contraintes fortement non hydrostatiques, dans le cas de nanocristaux la distribution de contraintes (aux joints de grains) par laquelle s'exerce la pression externe peut être envisagée comme étant relativement homogène¹¹¹. Nous pouvons à ce titre évoquer l'étude de Grzanka⁵⁸ dans laquelle le comportement sous pression d'un échantillon de 18 nm de ZnO est similaire en l'absence ou via l'utilisation de milieu transmetteur.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

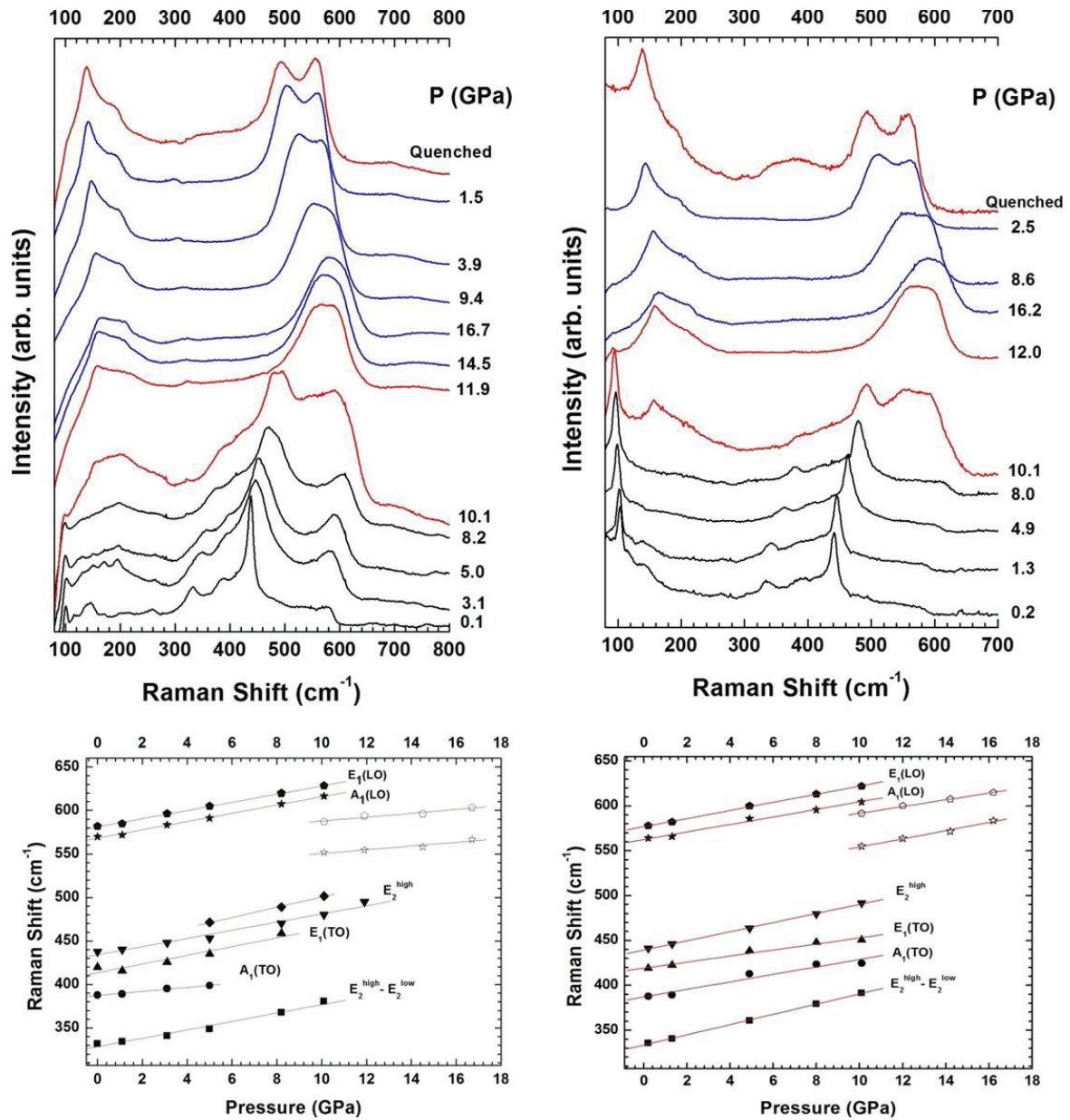


Figure 5.26: Etudes sous pressions de l'échantillon 4 (synthèse polyol) sans utilisation de milieu transmetteur de pression (à gauche) et avec utilisation de 4 : 1 méthanol/éthanol comme MTP (à droite). Les spectres Raman obtenus durant le cycle en pression sont présentés en haut et les décalages en fréquence des principaux modes optiques durant la compression sont présentés en bas.

Concernant nos échantillons, bien que nous puissions faire l'hypothèse que les chargements des différents échantillons (de même taille) ayant été effectués sous les mêmes conditions induisent une même application des contraintes, cet argument est loin d'être trivial et mérite d'être appuyé. Nous présentons en figure 5.26 les spectres Raman obtenus sous pression sur deux chargements de l'échantillon 4. Le premier chargement a été effectué sans milieu transmetteur de pression tandis qu'un mélange 4 : 1 méthanol/éthanol a été utilisé pour le second. Les évolutions des deux cycles en pressions sont extrêmement similaires, tant par le signal de la phase haute pression que par la pression de transition : $P_{\text{T(sans MTP)}} \sim 10 \rightarrow 13$ GPa ; $P_{\text{T(MTP)}} \sim 10 \rightarrow 13.1$ GPa. La différence entre les deux études réside principalement

dans l'élargissement du mode E_2^{high} plus important pour l'échantillon sans MTP et reflète le caractère moins hydrostatique de la compression. Malgré tout, le décalage en fréquence des modes optiques en fonction de la pression demeure très similaire entre les deux études et en accord avec la littérature ⁸⁸

Ce résultat tendrait ainsi à minimiser la responsabilité de l'absence de milieu transmetteur sur la disparité des P_T observées dans la partie expérimentale. Rappelons à ce titre que l'absence de milieu transmetteur est justifiée par les conclusions obtenues sur TiO_2 et Y_2O_3 (chapitres 2 et 4) afin de ne pas introduire un terme d'énergie d'interface supplémentaire. Cette influence de la passivation de surface sur la cinétique de transition de ZnO a notamment été évoquée très récemment par A. N. Baranov ⁶⁸ (présence d'hydroxyles et de résidus organiques provenant du précurseur) et se justifie d'autant plus que ZnO possède une grande propension à adsorber les molécules de gaz (justifiant son application de détecteur de gaz).

5.5 Identification de la signature Raman à haute pression

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la structure cubique de type NaCl attendue à haute pression ne possède, de par sa symétrie, aucun mode actif en spectroscopie Raman. Les spectres Raman obtenus à haute pression dans les échantillons 3 et 4 nous ont conduits à nous interroger sur leur origine. Une hypothèse est qu'il puisse s'agir de la signature d'une phase correspondant à une structure intermédiaire résultant d'un blocage de la cinétique de transition ou bien d'une phase métastable de ZnO

5.5.1 Polymorphes de ZnO

Structure Zinc-Blende :

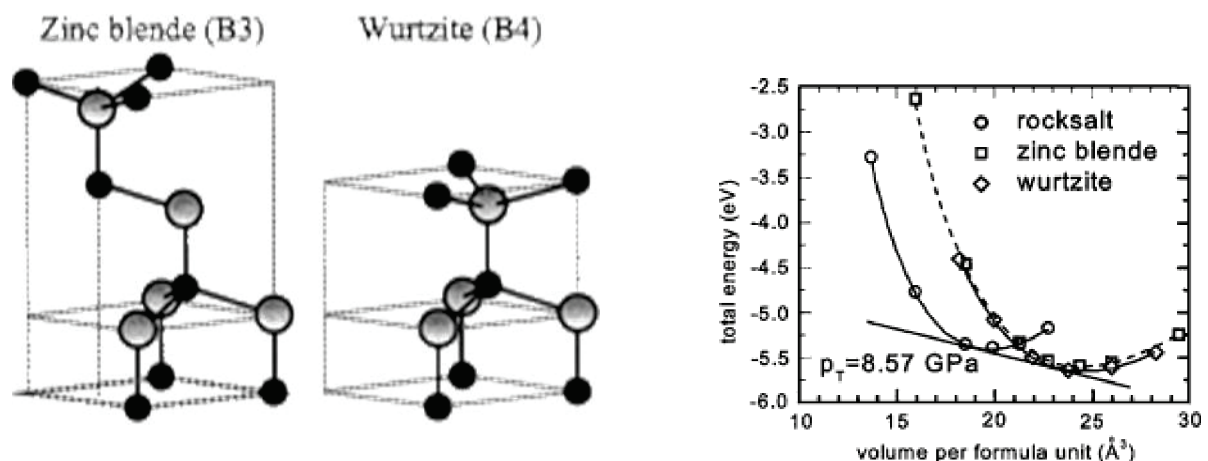


Fig. 5.27: (à gauche) Représentation des structures zinc blende et wurtzite ⁶. (à droite) Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire pour les trois structures de ZnO : wurtzite, zinc blende et NaCl . ⁴⁴

La structure zincblende (représentée en figure 5.27) appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$, est composée de deux sous réseaux cubiques faces centrés (fcc) interpénétrés dont l'un

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

des réseaux est déplacé par rapport à l'autre suivant la diagonale de la maille d'une distance valant un quart de la diagonale de cette dernière. D'un point de vue cristallographique les structures wurtzite et zincblende sont donc extrêmement proches, la seule différence étant l'angle formé entre les deux sous réseaux tétraédriques (0° pour la wurtzite et 60° pour la zincblende).

La figure 5.27 (à droite) représente l'énergie de cohésion en fonction du volume de la maille élémentaire pour les structures wurtzite, NaCl et zinc-blende de ZnO. D'un point de vue énergétique, bien que la structure wurtzite soit plus stable à conditions ambiantes, la différence d'énergie totale entre ces deux phases demeure extrêmement faible (50 meV). De nombreuses études ¹¹²⁻¹¹⁴ ont ainsi rapporté la possibilité d'obtenir la phase métastable zinc blende de ZnO selon certaines conditions de croissances (à l'instar de AlN ¹¹⁵). Davantage dans le cadre de notre études, Wu et al. ¹¹⁶ ont récemment étudié (dans le cadre de calculs de DFT) l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression et de la température dans ZnO et prédisent une transition wurtzite \rightarrow zincblende autour de 30 GPa (à 300K). Cependant, aucune explication n'est avancée pour justifier l'absence de cette transition dans les précédentes études expérimentales de la littérature.

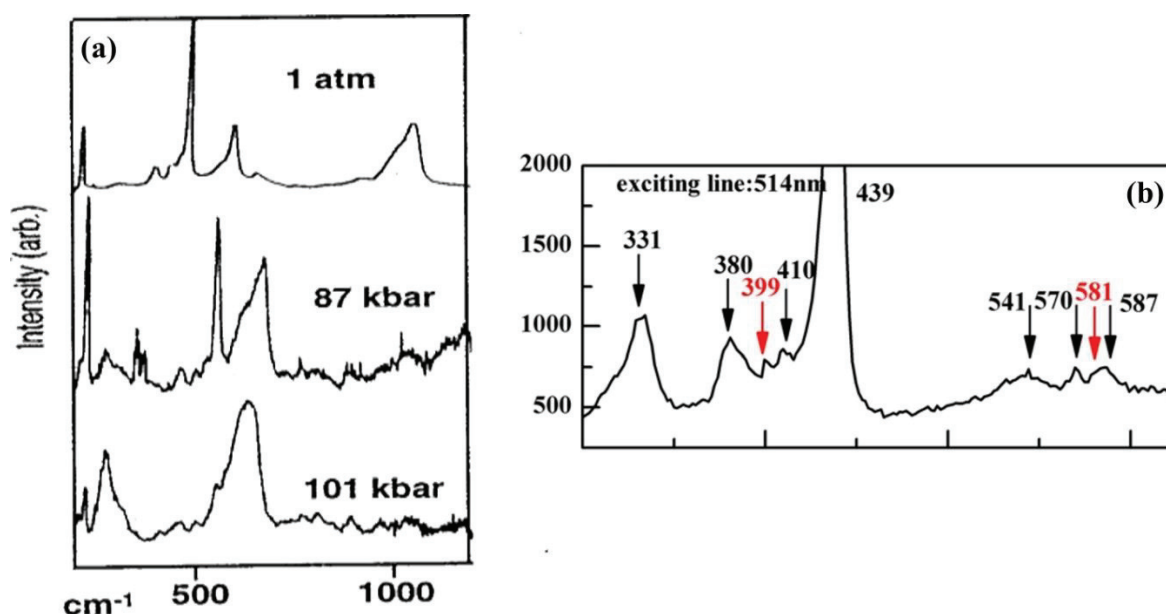


Fig. 5.28: Spectres Raman lors de la compression d'un échantillon de ZnO :Al (1%). Le signal à haute pression est attribué par les auteurs au signal de la structure zinc-blende ¹⁰³. Spectre Raman dans un échantillon de nano-tétrapodes de ZnO ¹¹³. Les pics (en rouge) à 399 et 581 cm^{-1} désignent selon les auteurs la signature Raman d'une structure zinc-blende.

P. J. Wu et al. ¹¹⁷ ont proposé que la stabilisation de la structure blende vis-à-vis de la structure wurtzite (lorsque la taille de grain diminue) dans des nanocristaux de CdSe puisse résulter de deux phénomènes. Tout d'abord, une reconstruction de surface apparaissant suite à la passivation (adsorption en surface) ainsi qu'un phénomène de relaxation induit par les

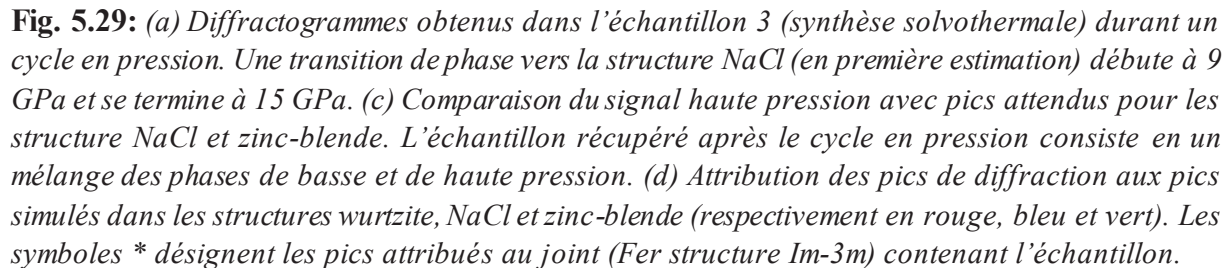
5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

défauts d'empilement intrinsèques à des nanoparticules de faibles tailles et conduisant à $G_{\text{ZB}} < G_{\text{WZ}}$. Nous pourrions ainsi envisager, à l'instar des études présentées précédemment (TiO_2 et Y_2O_3), cette transition comme résultant de la combinaison des défauts initiaux (inhérents à la voie de synthèse) ainsi que des défauts apparaissant durant la transition reconstructive.

Bien que la structure zincblende soit prévue comme pouvant être stabilisée, relativement peu d'observations expérimentales claires ont été rapportées dans le cas de ZnO. En particulier seules deux études^{103,113} proposent un spectre Raman de cette structure dans ZnO. Notre hypothèse quant à la possibilité d'attribuer le signal observé à une phase zinc blende a été dans un premier temps motivée par l'étude de S. K. Sharma¹⁰³. Dans cette dernière, ils rapportent la transition sous pression de la structure wurtzite vers une structure de type blende aux alentours de 10 GPa dans un échantillon de ZnO: Al (dopé à 1%). Les spectres obtenus sont présentés en figure 5.28.a et l'on observe que le signal de la structure haute pression, rapporté comme étant la signature de la structure zinc blende de ZnO est extrêmement similaire à ceux obtenus en figure 5.23 et 5.24 dans les échantillons 3 et 4. Nous avons cependant pris ce résultat avec une grande prudence car cette étude reste à notre connaissance la première rapportant le spectre Raman d'une structure purement zincblende dans ZnO et aucun argument concret n'est avancé pour justifier cette attribution.

Nous rapportons par ailleurs une étude de Y. Wu et al¹¹³ portant sur la caractérisation de tétrapodes nanométriques d'oxyde de zinc. Dans leurs travaux, ils observent une ségrégation de phases entre le cœur des tétrapodes possédant une structure zinc blende et les quatre « bras » de structure wurtzite. Ils attribuent la stabilité de la structure zinc blende (observable durant la croissance des tétrapodes) à une pression de Laplace induite par contrainte de surface estimée à environ 20 GPa. En comparant les spectres Raman (Fig. 5.28.b) obtenus (mélange de structure wurtzite et zinc blende) avec les courbes de dispersions de phonons des phases concernées, ils discriminent les signaux Raman reliés aux modes optiques TO (doublement dégénéré) et TO de la structure zinc blende à respectivement 399 cm^{-1} et 581 cm^{-1} . Bien que le mode TO (~ 580) puisse être cohérent avec nos spectres, la qualité des spectres avancés dans cette étude ainsi que la présence de nombreux arguments fortement discutables ne nous ont pas permis de nous appuyer sur ces résultats.

Finalement, à défaut de pouvoir conclure sur l'attribution de la structure haute pression par spectroscopie Raman, nous avons effectué une étude par diffraction de rayons X sur l'échantillon 3 (synthétisé par voie solvo thermique) durant un cycle en pression. Les diagrammes de diffraction obtenus sont présentés en figure 5.29.



5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Une transition entre la structure wurtzite et la phase haute pression (attribuée dans cette figure à la structure NaCl) est observée débutant à 9 et se terminant à 15 GPa et s'accompagne d'une diminution du volume par maille d'environ 15.7 %. L'attribution du signal haute pression à l'une des deux structures cubiques envisagées (NaCl ou zincblende) est délicate. En effet nous observons sur la figure 5.29.c que les diffractogrammes simulés de ces deux structures sont extrêmement proches et ne se distinguent que par un faible décalage d'angle ainsi que par une inversion du ratio d'intensité entre les pics à 16.9° et 19.5° . Lors de la décompression on observe un retour partiel de la structure wurtzite dès 1.1 GPa. L'échantillon récupéré à condition ambiante présente un mélange de phase entre les structures basse et haute pression, la proportion de structure wurtzite étant estimée autour de 35%.. Comme il est illustré en figure 5.29.d la décomposition du diffractogramme par les pics attendus dans les structures wurtzite, NaCl et zincblende offre un très bon accord. Néanmoins, cette expérience ne permet pas de conclure formellement à la présence de zincblende.

Cette expérience de diffraction n'est malheureusement pas suffisante pour pouvoir conclure de façon définitive sur cette attribution. Notons cependant qu'il convient de garder à l'esprit que chacune de ces techniques de caractérisation possèdent des longueurs caractéristiques ainsi que des sensibilités chimiques différentes. La diffraction nous donne ainsi une information moyennée sur une large partie de l'échantillon et sera d'avantage sensible aux atomes lourds tandis que la spectroscopie Raman constitue une sonde plus locale (quelques nm) davantage sensible aux liaisons impliquant des oxygènes.

Structure graphitique

Dans une étude relativement récente, F. Claeysens¹¹⁸ et al. se sont intéressés par simulation DFT aux reconstructions de surface dans un film fin d'oxyde de zinc en fonction de la géométrie de la surface. De façon surprenante, ils ont observé que lorsque le nombre de plans atomiques est inférieur à 10 la phase la plus stable correspond à une structure de type graphite (non polaire) dans laquelle chaque atome de zinc est entouré dans le plan de trois atomes d'oxygène (et réciproquement) avec un empilement de couches de type AB. Notons que cette structure (groupe d'espace $P6_3/mmc$) a été envisagée comme intermédiaire de transition entre les structures wurzite et cubique des nitrures BN et AlN¹¹⁹.

La dispersion de phonon de cette structure graphitique est représentée en figure 5.30.c¹²⁰ et prévoit six modes de vibration. Les trois branches à basses fréquences au point Γ de la zone de Brillouin correspondent aux modes de vibration acoustique (un mode hors du plan, un mode tangentiel dans le plan et un mode radial dans le plan). Les trois modes optiques consistent en un mode hors du plan et deux modes dans le plan (respectivement à 250 cm^{-1} , 566 cm^{-1} et 631 cm^{-1}). Cependant, bien que le nombre de modes attendus sur le profil de dispersion semble en accord avec nos mesures, les fréquences des modes optiques associées sont en revanche à trop haute énergie pour être directement associées aux pics observés à haute pression dans nos échantillons.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

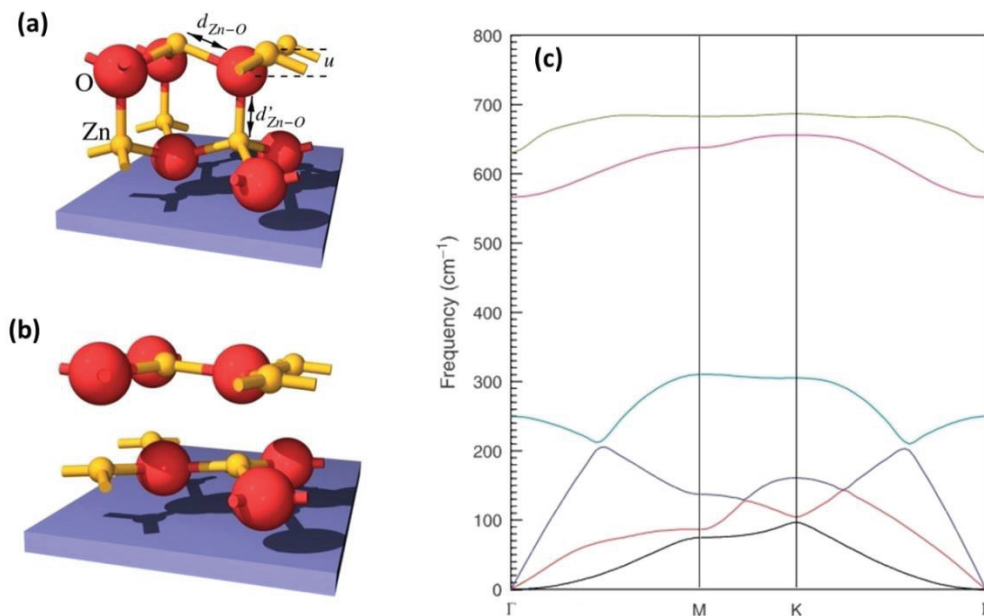


Fig. 5.30: Représentation (a) de la structure wurtzite et (b) des deux premières couches de la structure graphitique¹²¹. Cette structure est dérivée de la structure wurtzite classique par une relaxation des atomes de Zn (en jaune) dans le plan des atomes d'O (en rouge). (c) Courbes de dispersions de phonons tracées le long des directions de hautes symétries de la zone de Brillouin¹²⁰.

La dispersion de phonon présentée en figure 5.30.c étant calculée, un décalage systématique des valeurs n'est bien entendu pas à exclure. Les pics de diffraction attendus pour cette structure sont en revanche significativement éloignés de ceux observés en figure 5.29. Seule une étude à notre connaissance rapporte expérimentalement la stabilisation de cette structure graphitique¹²². Le spectre Raman et le diffractogramme associé sont présentés en figure 5.31 et diffèrent significativement de nos données. L'attribution de cette structure dans l'étude de C. L. Pueyo demeure cependant extrêmement vague. Finalement, par manque d'arguments pertinents et compte tenu des critères de stabilité rapportés précédemment pour cette structure apparaissant comme très restrictifs, nous n'avons pas prospecté davantage sur cette hypothèse.

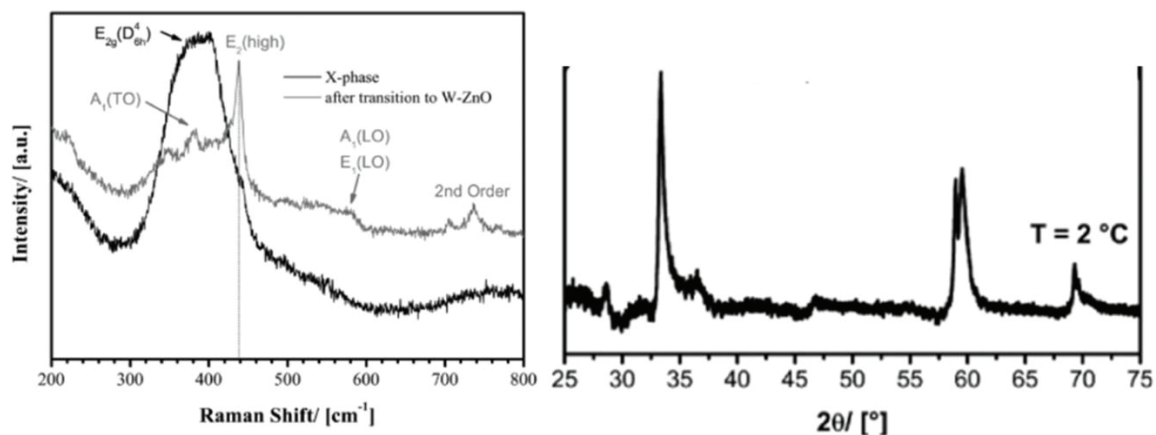


Figure 5.31: (à gauche) Spectre Raman attribué à la structure graphitique (en noir) et (à droite) diffractogramme de DRX obtenus dans un échantillon nanométrique de ZnO et attribué cette structure de¹²²

Intermédiaires de transition

Au-delà des polymorphes de l'oxyde de zinc synthétisables à pression ambiante nous nous sommes intéressés aux différentes structures apparaissant sur le chemin de transition entre la phase wurtzite et NaCl haute pression. En effet lors de la transition B4-B1 des structures intermédiaires ont été utilisées pour comprendre le chemin de transition (voir figure 5.32) telles qu'une structure hexagonale (iH) ou tétragonale (iT), de coordinence 5. Les groupes d'espaces des structures iH et iT définies sont respectivement $P6_3/mmC$ et $I4mm$.

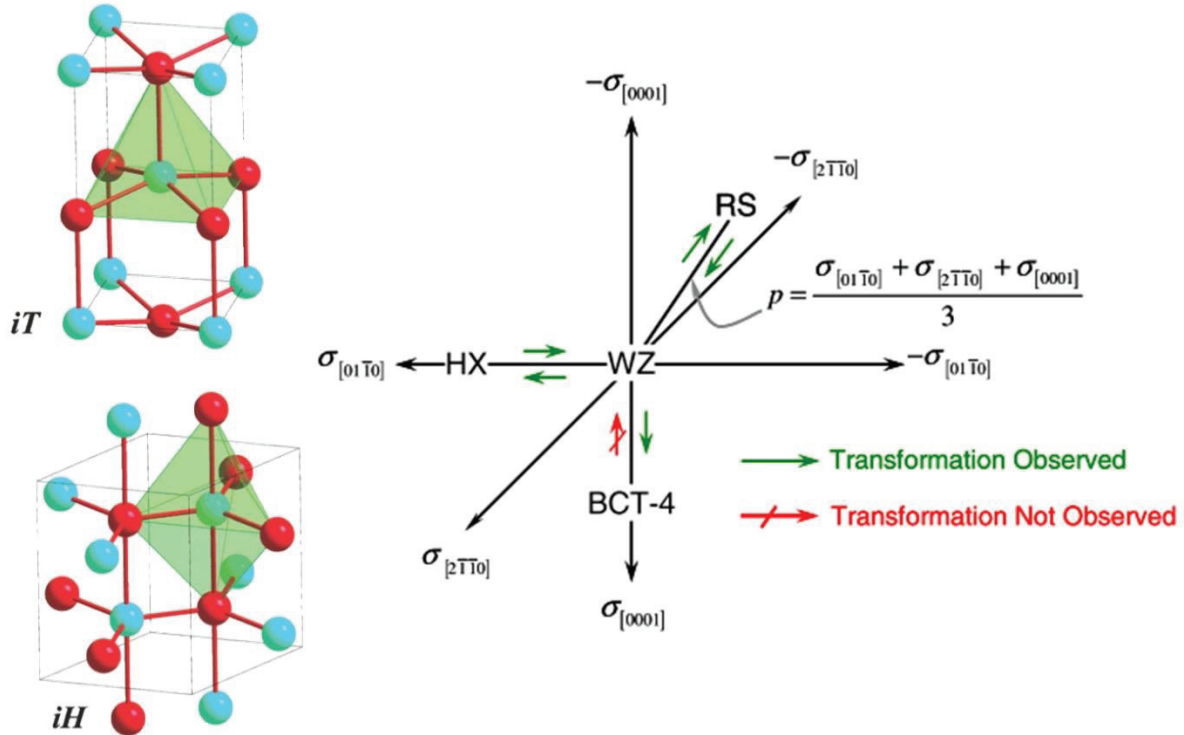


Figure 5.32: (à gauche) Représentation des intermédiaires de transition iT (structure tétragonale) et iH (structure hexagonale) ¹²³ (à droite) Représentation schématisant la direction de tension aux polymorphes haute pression résultant dans ZnO. Les phases BCT-4 et HX désignent les structures intermédiaires iT et iH respectivement. ¹²⁴ La structure iH apparaît sous une tension selon $[01\bar{1}0]$ ainsi que sous une compression suivant $[0001]$ et la structure iT apparaît sous tension dans la direction $[0001]$. La transition $wz \rightarrow NaCl$ s'effectue sous compression hydrostatique.

Bien que ces structures soient généralement envisagées comme des étapes intermédiaires de la transition $wz-NaCl$, plusieurs auteurs prédisent (par dynamique moléculaire ou DFT) une transition irréversible vers ces polymorphes haute pression sous des conditions de compression bien définies ^{124,125}. Nous pouvons notamment citer l'étude récente de J. Wang ¹²⁵ prédisant que la compression uni-axiale de nano-piliers de ZnO conduirait à une transformation vers la structure iT à une pression dépendant fortement du diamètre des nanorods (27.5 GPa pour $d=1.95$ nm et 16.7 GPa pour $d=17.5$ nm). Bien qu'il semble évident que de telles conditions de compressions soient inatteignables dans notre expérience sur ces échantillons (et difficilement réalisables plus généralement pour une poudre de nanoparticules), nous nous sommes intéressés à ces structures sur la base que dans des conditions non hydrostatiques de compression sur une poudre présentant des défauts, il était

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

envisageable de trouver localement des zones présentant les structures de ces intermédiaires de compression.

D'un point de vue expérimental, aucune stabilisation de l'un de ces intermédiaires de transitions n'a, à notre connaissance, été reportée à ce jour. Des preuves expérimentales indirectes ont toutefois été avancées. Bien que le modèle de transition B4-iH-B1 suggère une influence sur le comportement sous pression des modes optiques A_1 et E_2^{high} , aucune instabilité n'est observée dans la littérature⁵¹ ainsi que dans les spectres présentés précédemment. Un ramollissement du mode E_2^{low} et des constantes élastiques a été observé expérimentalement par Saitta et al.⁴⁰ et attribué à l'intermédiaire iT. Le suivi de l'évolution des paramètres de structures internes par diffraction de rayons X est de plus très riche en information et demeure la technique la plus utilisée pour étudier ces structures intermédiaires. En particulier, le chemin de transition mettant en jeu un intermédiaire iH s'accompagne d'une diminution du rapport c/a et d'une augmentation du paramètre interne u depuis sa valeur idéale 0.38 jusqu'à 0.5¹²⁶. Une description plus complète des chemins de transition peut être obtenue dans la littérature^{40,123,126,127} mais ne sera pas détaillée ici. En effet bien que les considérations développées dans ces modèles soient extrêmement intéressantes, la qualité de nos diffractogrammes s'est révélée insuffisante pour permettre un affinement rigoureux de la structure sous pression. Notons que le nombre de modes actifs en Raman est de 2 (E_2g) pour la structure $P6_3/mmc$ ^{128,129} et. Ainsi, nos données actuelles ne nous ont pas permis de statuer d'avantage sur l'observation des structure iT et iH.

5.5.2 Diffusion Raman de la densité d'états de phonons induit par le désordre cristallin

Finalement, une dernière hypothèse est avancée pour identifier la nature du signal haute pression inattendu présenté sur les figures 5.23 et 5.24. Comme il a été discuté auparavant, la diffusion Raman de premier ordre de la structure NaCl est interdite par symétrie. Parmi les hypothèses concernant l'observation d'un signal Raman significatif à haute pression nous pouvons envisager d'y voir le reflet de la densité d'états à 1 phonon (1-PDOS) tel qu'il a été décrit par Shuker et Gammon¹³⁰. Bien que dans un cristal réel la fonction de corrélation des modes normaux s'étendent sur une taille finie (en raison de présence de défauts), les règles de sélection (dédites d'un cristal parfait infini) demeurent une bonne approximation. En revanche dans un système présentant un niveau critique de défauts (analogie avec un matériau amorphe), la symétrie par translation caractérisant un cristal est perdue et la fonction de corrélation devient localisée. Ceci entraîne une levée des règles de symétrie ainsi qu'une contribution de tous les modes (avec un poids différent, défini par un tenseur de couplage optique et par le volume de la zone de cohérence d'un mode donné) à la diffusion Raman.

Ce phénomène a été observé dans la littérature¹¹⁹ lors de la transition $wz \rightarrow NaCl$ sous pression dans des échantillons massif de GaN¹³¹, InN¹³² et AlN¹³³. Nous présentons en figure 5.33 la comparaison entre les spectres Raman obtenus dans l'échantillon 4 (le signal de l'échantillon 3 est identique à cette pression) à 15 GPa et les

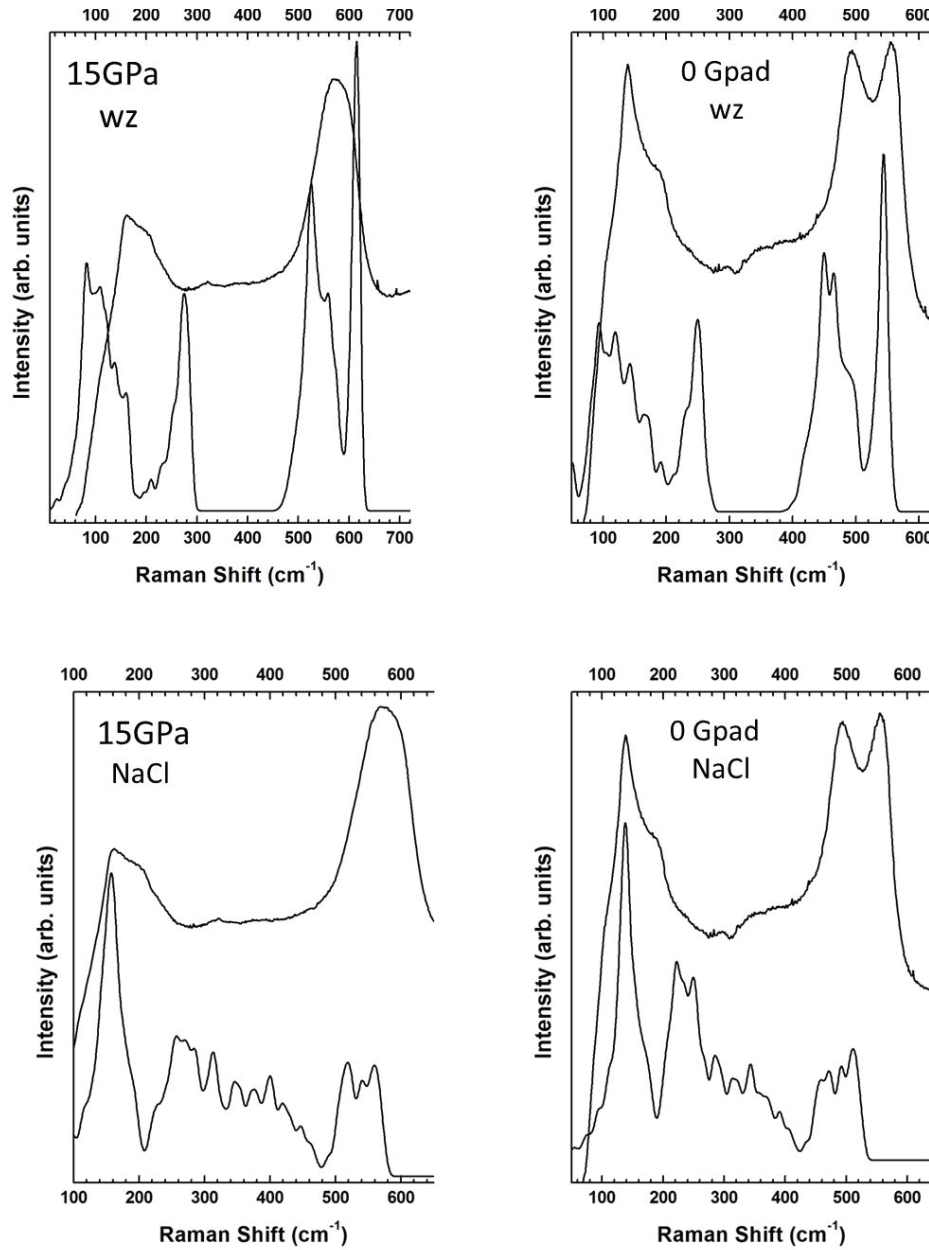


Figure 5.33 Comparaison des densités d'états de phonons (calculés par DFT pour les structures wurtzite et NaCl) et des spectres Ramans (obtenus dans l'échantillon 4) à 15 GPa et après décompression (0 GPa).

La simulation des PDOS a été réalisée par José Flores Livas lors de sa thèse à l'ILM. Ce calcul a été obtenu par la méthode de calcul Ab-initio en DFT (Density-Fonctionnel Perturbation Theory), avec une fonctionnelle de corrélation de type LDA (Local Density Approximation). Les structures wurtzite, NaCl et zinc-blende ont été optimisées en DFT avec la même fonction de corrélation (LDA) avec une grille de points K dans la zone de Brillouin de 12*12*8 (wurtzite), 16*16*16 (NaCl) et une énergie de coupure de 60 Hartree. A partir de cet état fondamental les propriétés dynamiques de réseau de cette structure telle que la densité d'états de phonons ont été calculés avec un maillage de vecteurs \vec{q} dans l'espace réciproque de 4*4*2 pour la structure wurtzite (8 vecteurs au total) et 4*4*4 pour la

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

structure NaCl (10 points) suivant les points de haute symétrie de la zone de Brillouin propre à chaque structures. Rappelons qu'un décalage des modes LO vers les basses fréquences est inhérents aux calcul DFT⁹⁷.

Bien qu'il apparaisse que le spectre Raman soit dû à une diffusion de phonons, il paraît délicat de postuler de façon certaine sur la nature de la structure désordonnée. Il semblerait cependant que le spectre haute pression reflète la PDOS de la structure NaCl tandis que le spectre acquis lors du retour à pression ambiante semble décrire un mélange de structures wurzite et NaCl fortement défectueuses. Concernant cette création de désordre, il convient de noter que ce signal haute pression a été observé malgré l'utilisation de milieu transmetteur. L'augmentation du désordre est ainsi induite non seulement par la création de défauts (définissant une diminution de la longueur de corrélation), lors de la transition reconstructive wz-NaCl mais semble aussi nécessiter initialement une concentration critique de défauts dans l'échantillon à condition ambiante.

Cette interprétation d'une structure fortement désorganisée à haute pression (proche d'un état amorphe) peut, à première vue, sembler contradictoire avec les diffractogrammes de diffraction présentés en figure 5.29 et suggérant une bonne cristallinité de la structure HP. Il est en effet admis pour les deux techniques que la présence de défauts se manifeste par un élargissement des pics constituant le signal. Il est néanmoins important de se rappeler que bien que la perte de périodicité du réseau (pour des atomes de nombre atomique élevé) à longue distance soit toujours associé à un élargissement du profil de diffraction, les modes optiques seront en revanche davantage sensible au champ cristallin "local" et plus particulièrement à l'ordre à courte portée des premières ($\sim 0.1-0.5$ nm) et secondes ($\sim 0.5-5$ nm) couches atomiques voisines.

5.6 Discussion de la pression de transition

La dépendance en taille de la pression de transition dans ZnO nanométrique a été largement rapportée expérimentalement dans la littérature (partie 5.2.3) et associée à une augmentation de l'énergie de surface de la phase haute pression. Durant notre étude, nous avons observé que pour une taille donnée, la pression de transition ainsi que la largeur de la gamme de transition étaient fortement dépendantes de la voie de synthèse adoptée. De plus, la pression de transition observée dans un échantillon "sans défaut" est apparue comme étant très proche de la pression de transition observée dans ZnO massif. La gamme de pression sur laquelle la transition s'effectue est en revanche, même pour un échantillon peu défectueux supérieure (~ 3 GPa) à celle observée dans une poudre (~ 0.5). GPa). Ces résultats nécessitent d'être discutés et semblent illustrer certaines limites des modèles invoqués dans la littérature (discuté précédemment en partie 5.2.3) ainsi que les besoins de le revisiter.

Nous discuterons dans un premier temps de l'apparente influence de la densité de défauts sur les frontières de transition (pression de transition et largeur de la gamme de transition). Nous avons montré en partie 5.3.4.3 qu'un recuit au-delà d'une température critique de l'échantillon obtenu par LECBD induisait la création d'une densité de défauts cristallins importants dans l'échantillon. Nous avons ainsi volontairement introduit des défauts afin

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

d'estimer l'impact de ces défauts cristallins sur le polymorphisme sous pression d'un échantillon présentant initialement un comportement proche de celui de ZnO à l'état massif. Nous désignerons cet échantillon par "échantillon 5" et nous présentons en figure 5.34 les spectres Raman acquis durant un cycle sous pression de cet échantillon.

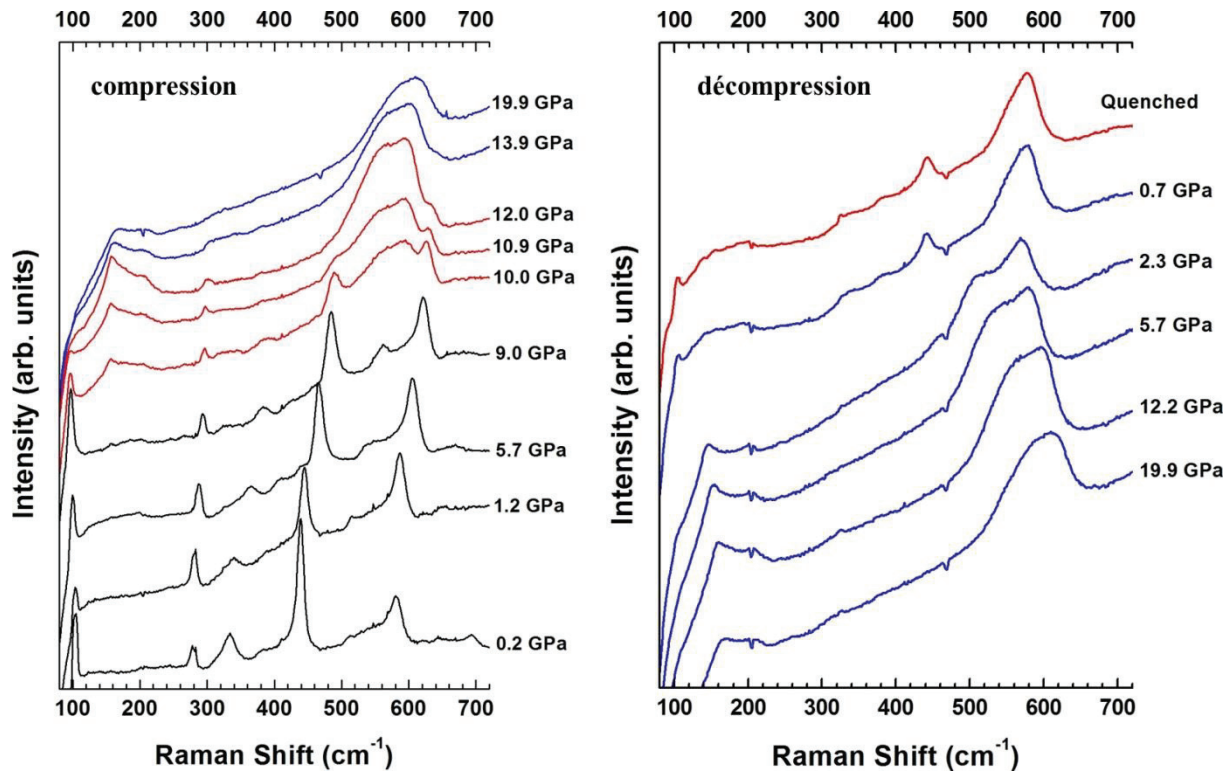


Figure 5.34: Spectres Ramans acquis sur l'échantillon obtenu après recuit de l'échantillon 1 (voir texte) durant (à gauche) une compression jusqu'à 20 GPa et (à droite) la décompression jusqu'à condition ambiante. Une transition de la structure wurztite vers la phase haute pression est observée entre 10 et 13 GPa. Cette pression de transition ainsi que la gamme de pression sont supérieures à celles observées dans l'échantillon non recuit, caractérisé comme présentant une densité de défauts inférieure.

Rappelons que l'augmentation de la densité de défauts vis-à-vis de l'échantillon 1 avant recuit est notamment observable à pression ambiante sur la figure 5.34.a par l'exaltation du mode E_1 (LO) situé autour de 580 cm⁻¹. Lors de la compression on assiste à une transition entre la structure wurztite initiale vers une structure haute pression fortement similaire à celle observée dans les échantillons 3 et 4. De plus contrairement à l'échantillon 1 initial dont le domaine de transition était proche de celui d'une poudre de ZnO micrométrique, on observe dans cet échantillon une augmentation du domaine de transition ($\sim 10 \rightarrow 13$ GPa). Le comportement de l'échantillon est représenté en figure 5.34 et se rapproche fortement de celui observé dans des échantillons présentant une grande densité de défauts cristallins.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

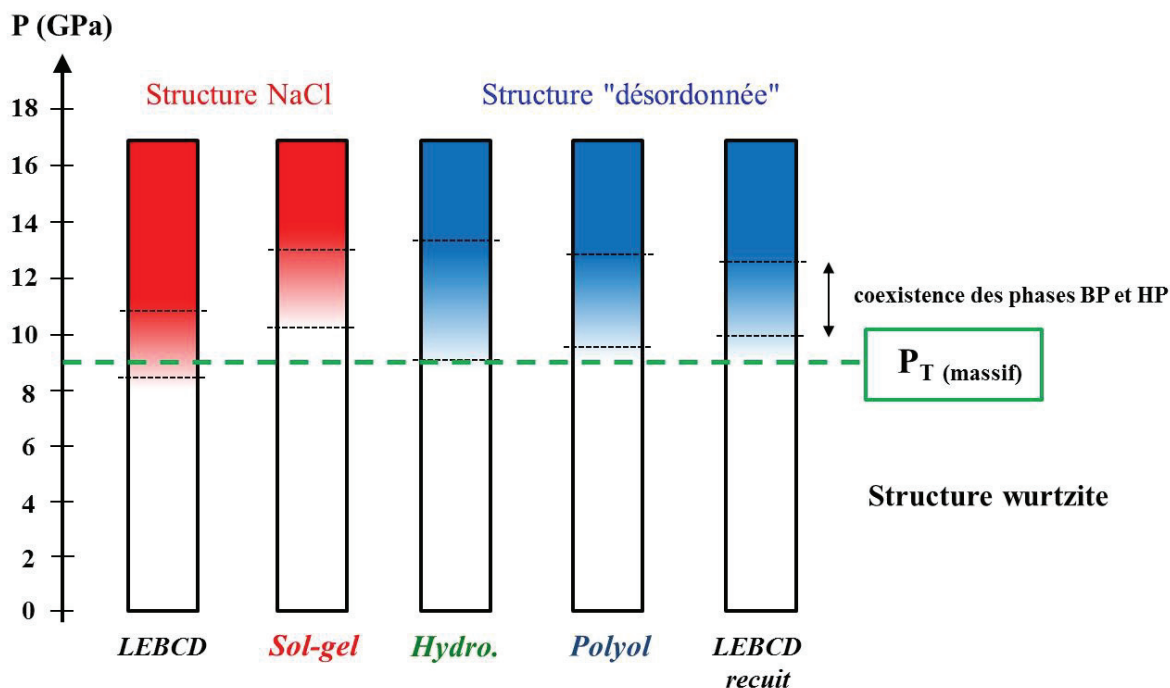


Figure 5.35: Schéma similaire à la figure 5.25 à laquelle est ajouté le comportement sous pression de l'échantillon récupéré après recuit de l'échantillon 1 (voir texte). L'introduction de défauts modifie fortement le chemin de transition, ce dernier devenant similaire à ceux observés pour des échantillons de faible cristallinité.

Rappelons à nouveau que nous avons montré que l'influence de contraintes non hydrostatiques ne semblait pas influencer significativement la pression critique de transition et ne permet pas d'expliquer les différents comportements sous pression observés entre les échantillons. L'absence de milieu transmetteur se justifie dans notre étude dans le but de ne pas introduire de défauts de surface ou termes d'interface supplémentaires. Par ailleurs, au-delà des défauts extrinsèques, nous avons détaillé plus tôt dans le manuscrit la grande stabilité des défauts intrinsèques (lacunes d'oxygène, zinc interstitiel) dans ZnO nanométrique. Nous avons à ce titre montré que des échantillons synthétisés par des voies "classiques" conduisaient à une forte densité de défauts cristallins (V_O , V_{Zn} , Zn_i , défauts de stœchiométrie, ...) ainsi que l'adsorption de ligands en surface (pour l'échantillon 4), difficilement décelables par les techniques de caractérisation communément utilisées dans les études sous pression.

Ainsi, si le concept d'énergie de surface généralement invoqué est cohérent dans le cas de nanoparticules sans défauts et libres de toute passivation, ce modèle se heurte à de nombreuses limites et ne peut en l'état expliquer les résultats obtenus dans cette étude. En particulier l'absence de modifications sur le comportement sous pressions d'échantillons de 10 et 20 nm obtenus par une même voie de synthèse tend à minimiser la contribution de l'énergie de surface sur l'énergie libre de Gibbs. A contrario la modification de l'énergie de surface par l'insertion de défauts dans une structure bien cristallisée modifie de façon notable son évolution sous pression.

Les considérations développées précédemment nous permettraient ainsi d'étendre la notion d'énergie d'interface (développée dans les chapitre précédent) à ZnO en incluant non seulement la contribution de la passivation de surface mais aussi la contribution des défauts

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

intrinsèques de l'échantillon. Nous pouvons ainsi raisonnablement supposer que la contribution de l'énergie d'interface sera significativement plus importante dans ces échantillons, augmentant ainsi la pression de transition thermodynamique. Nous présentons en figure 5.36 un graphique similaire à celui proposé en partie 4.6.2.

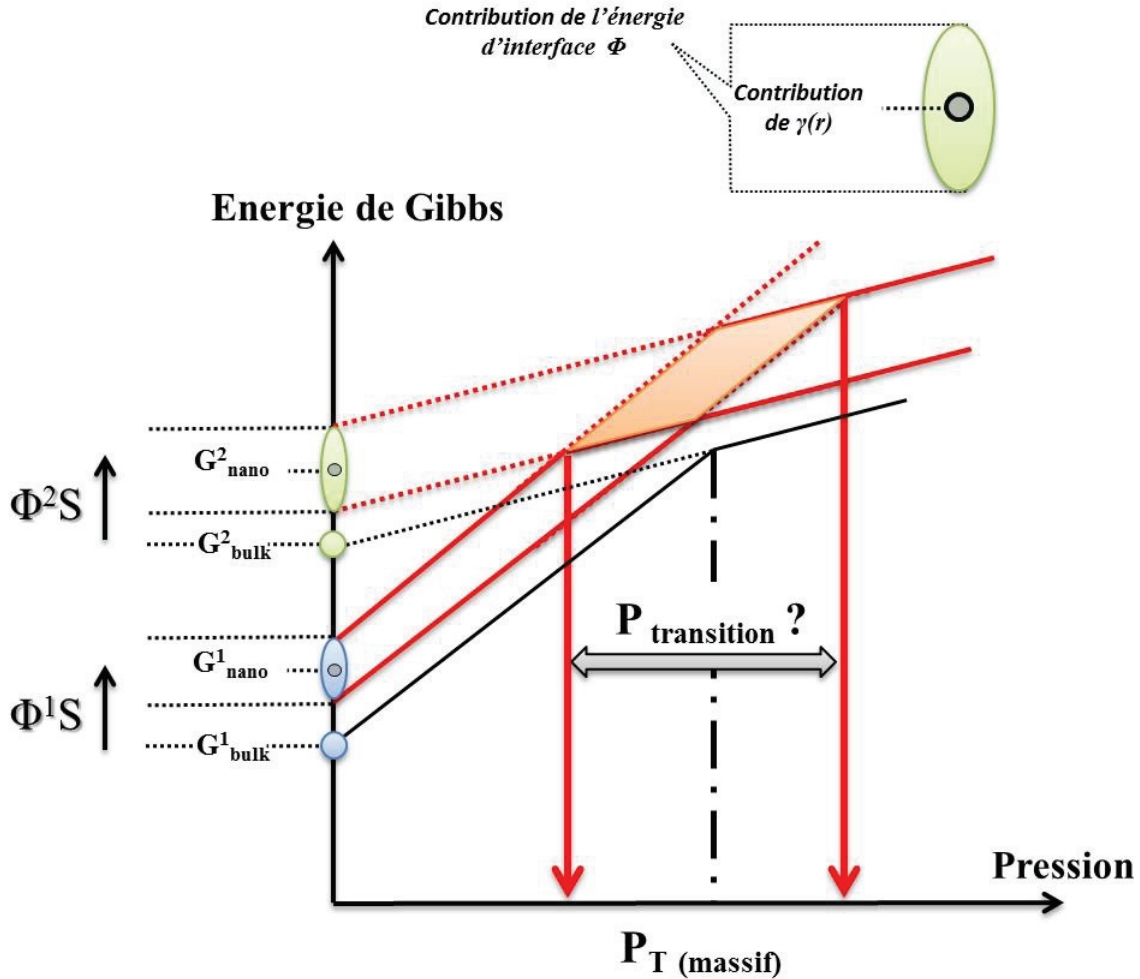


Figure 5.36: Représentation de l'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression pour une transition de phase 1 → 2. La contribution de l'énergie de surface induit une augmentation de la pression de transition dépendante de façon univoque (pour un composé donné) de la taille des nanoparticules étudiées. La contribution de l'énergie d'interface (définie dans le texte) en revanche englobe la contribution de l'énergie de surface ainsi que d'un terme relié à l'état de surface. Il en résulte ainsi un continuum de valeurs accessibles (dépendant de la synthèse) pour l'énergie libre de Gibbs à $P=0$ autour de G_{nano} . Précisons que dans ce schéma nous ne tenons pas compte de la cinétique de transition et que la largeur de $P_{transition}$ observée reflète les différentes P_T observables à une taille donnée en fonction de l'état de surface.

Ainsi, la substitution de l'énergie de surface par un terme d'énergie d'interface semble permettre d'expliquer la dépendance du polymorphisme vis-à-vis, non plus de la taille mais de la synthèse de l'échantillon nanométrique. L'influence de la synthèse peut être relativement variée : passivation de la surface (probable dans les synthèses par voie chimique), défauts induits mécaniquement (broyage), etc. Nous avons précédemment montré sans l'étude d'

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Y_2O_3 qu'en deçà d'une certaine taille et lorsqu'une densité critique de défauts est atteinte, une amorphisation des nanoparticules pouvait être atteinte, même pour des matériaux considérés comme mauvais formateurs de verre. Dans notre étude, la mise en désordre partielle observée à haute pression dans les échantillons 3, 4 et 5 pourrait résulter d'une concentration initiale de défauts (essentiellement vacances d'oxygènes) plus importante que pour les échantillons 1 et 2.

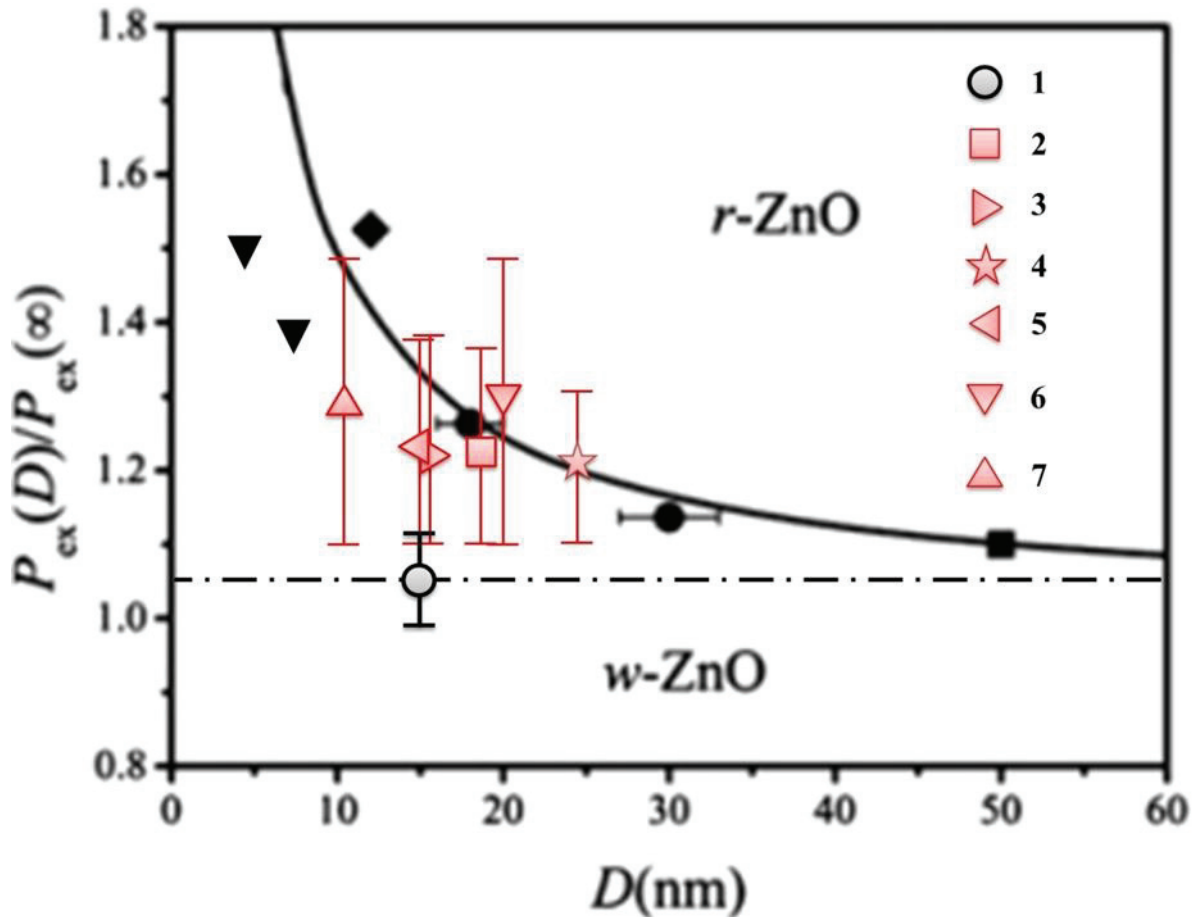


Figure 5.37: Cette figure est similaire à la la figure 5.5 à laquelle nous avons ajouté les points expérimentaux acquis durant cette étude. Les échantillons numérotés de 1 à 4 ont été largement décrit durant ce chapitre, le symbole ◄(5) désigne l'échantillon obtenue après recuit de l'échantillon 1 et les symboles ▼(6) et ▲(7) désignent les échantillons synthétisés par voir sol gel de 10 et 20 nm respectivement (présenté en partie 5.2.4). Une augmentation de la pression de transition est observé pour les échantillons "défectueux" tandis la pression de transition de échantillon "sans défauts" (échantillon 1) est très proche de la pression de transition de obtenue dans ZnO massif. La gamme de pression sur laquelle la transition est observée est représentée par une barre verticale.

Malgré les informations apportées par la considération de l'énergie d'interface, le dernier point que nous avons évoqué précédemment, à savoir l'augmentation de la largeur de transition dans les échantillons "défectueux" apparaît comme extrêmement importante (voir figure 5.35)mais ne peut raisonnablement pas être expliquée dans le cadre de ce modèle.

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

Cette gamme de pression où l'on observe une coexistence de phases est généralement reliée à la barrière cinétique de la transition. D'un point de vue théorique et dans le cas d'une nucléation homogène, la barrière cinétique dans une nanoparticule est une propriété extensive⁷⁴, ce qui suggérerait une largeur de gamme de transition constante à taille de nanoparticules constante. A contrario, si l'on considère des nanoparticules présentant une densité de défauts (agissant comme autant de sites de nucléation potentiels), il est envisageable d'attendre une diminution de cette gamme de pression. Comme nous venons de le voir, le problème est significativement plus complexe.

Nous proposons dans le chapitre suivant, une interprétation de cette gamme de transition via la théorie de Ginzburg-Landau, cette dernière permettant de prendre en compte de nombreux paramètres pertinent tels que l'interaction entre nanoparticules, les gradients de pression, la densité de défauts, etc. .

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'impact de l'énergie d'interface sur le comportement sous pression de l'oxyde de zinc nanométrique et avons montré que la densité initiale de défauts cristallins était un paramètre déterminant à contrôler.

La dépendance en taille de la pression de transition dans ZnO nanométrique a été largement rapportée expérimentalement dans la littérature et associée à une augmentation de l'énergie de surface de la phase haute pression. Lors de cette étude, nous avons observé que pour une taille de nanoparticules données, la pression de transition ainsi que la largeur de la gamme de pression de transition étaient fortement dépendantes de la voie de synthèse adoptée. La pression de transition dans un échantillon "sans défaut" est apparue comme étant très proche de la pression de transition observée dans ZnO massif. Les autres échantillons à notre disposition, provenant de synthèse couramment rencontrées dans la littérature, présentent une forte densité de défauts cristallins à conditions ambiante ainsi que des ligands en surface (pour l'échantillon 4). L'augmentation de la pression de transition pour ces échantillons "défectueux" s'accorde parfaitement avec la dépendance en taille rapportée par de nombreux auteurs. La substitution du terme d'énergie de surface par un terme d'énergie d'interface (incluant γ et la contribution de termes reliés à l'état de surface) permet de comprendre cette dépendance de la pression de transition vis-à-vis de la synthèse. La contribution de la densité de défauts initiale (complexe à contrôler pour des nanoparticules de ZnO) apparaît ainsi comme déterminante. L'introduction de défauts cristallins dans l'échantillon 1 (sans défauts) conduit notamment à observer un chemin de transition similaire aux échantillons 2,3 et 4 décrits précédemment. Ces conclusions pointent à nouveau la nécessité de diversifier et de caractériser l'état de surface de nanoparticules afin de pouvoir disposer de résultats expérimentaux pertinents. En effet, tel qu'il a été montré dans l'étude de V. Ischenko : " Bien que pouvant apparaître très proche au regard de la composition et de la morphologie, chaque échantillon de ZnO est différent, selon la façon dont il a été préparé"

Au-delà de l'évolution de la pression de transition, nous avons montré la nécessité de prendre en compte la largeur de la gamme de transition. Bien que cette largeur soit plus faible

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

dans un échantillon sans défaut, elle demeure significativement plus élevée que pour un échantillon massif de ZnO. Le recours à l'énergie d'interface ne nous permet de conclure sur un tel comportement. . Bien que nous puissions alors nous référer aux arguments cinétiques abordés dans la littérature (barrière cinétique, ...) ces derniers demeurent obscurs et le lien avec nos observations expérimentales reste peu évident. Les considérations développées dans le chapitre suivant permettent d'envisager un début de réponse.

Références du chapitre 5 :

1. Song, J., Zhou, J. & Wang, Z. L. Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire. A Technology for Harvesting Electricity from the Environment. *Nano Lett.* **6**, 1656–1662 (2006).
2. Ryu, H.-W. *et al.* ZnO sol–gel derived porous film for CO gas sensing. *Sensors Actuators B Chem.* **96**, 717–722 (2003).
3. Wang, Z. L. FUNCTIONAL OXIDE NANOBELTS: Materials, Properties and Potential Applications in Nanosystems and Biotechnology. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 159–196 (2004).
4. Jagadish, C. & Pearton, S. J. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. (Elsevier, 2011).
5. Klingshirn, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi B* **244**, 3027–3073 (2007).
6. Özgür, U. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
7. Huang, M. H. *et al.* Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science* **292**, 1897–1899 (2001).
8. Selim, F., Weber, M., Solodovnikov, D. & Lynn, K. Nature of Native Defects in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
9. Son, D. I., You, C. H., Kim, W. T. & Kim, T. W. White light-emitting diodes fabricated utilizing hybrid polymer-colloidal ZnO quantum dots. *Nanotechnology* **20**, 365206 (2009).
10. Van de Walle, C. G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1012–1015 (2000).
11. Schmidt, O. *et al.* Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface. *Superlattices Microstruct.* **39**, 8–16 (2006).
12. Kohan, A. F., Ceder, G., Morgan, D. & Van de Walle, C. G. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **61**, 15019 (2000).
13. Liu, M., Kitai, A. H. & Mascher, P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J. Lumin.* **54**, 35–42 (1992).
14. Hagemark, K. I. Defect structure of Zn-doped ZnO. *J. Solid State Chem.* **16**, 293–299 (1976).
15. Camposeo, A., Cervelli, F., Fuso, F., Allegrini, M. & Arimondo, E. Mechanisms for O₂ dissociation during pulsed-laser ablation and deposition. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2402–2404 (2001).
16. Erhart, P. *et al.* Analytic bond-order potential for atomistic simulations of zinc oxide. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 6585 (2006).
17. Norberg, N. S. & Gamelin, D. R. Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 20810–20816 (2005).
18. Staemmler, V. *et al.* Stabilization of Polar ZnO Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003).
19. Studenikin, S. A., Golego, N. & Cocivera, M. Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films. *J. Appl. Phys.* **87**, 2413–2421 (2000).

20. Schlenker, E. *et al.* On the difficulties in characterizing ZnO nanowires. *Nanotechnology* **19**, 365707 (2008).
21. Cabrera, N. & Mott, N. F. Theory of the oxidation of metals. *Reports Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).
22. Kahn, M. L. *et al.* Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 458–468 (2005).
23. Chory, C. *et al.* Influence of liquid-phase synthesis parameters on particle sizes and structural properties of nanocrystalline ZnO powders. *Phys. Status Solidi C* **4**, 3260–3269 (2007).
24. Chassaing, P.-M. *et al.* Raman study of E2 and surface phonon in zinc oxide nanoparticles surrounded by organic molecules. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053108–053108–3 (2007).
25. Dutta, S. *et al.* Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 236218 (2007).
26. Radoi, R., Fernández, P., Piqueras, J., Wiggins, M. S. & Solis, J. Luminescence properties of mechanically milled and laser irradiated ZnO. *Nanotechnology* **14**, 794 (2003).
27. Vojisavljević, K. *et al.* Structural characterization of mechanically milled ZnO: influence of zirconia milling media. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 475202 (2008).
28. Jiang, J. Z. *et al.* Structural stability in nanocrystalline ZnO. *EPL Eur. Lett.* **50**, 48 (2000).
29. Lao, Y. W., Kuo, S. T. & Tuan, W. H. Influence of ball milling on the sintering behaviour of ZnO powder. *Ceram. Int.* **35**, 1317–1320 (2009).
30. I Ozerov, M. A. Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.* 242–248 (2003). doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.038
31. Kahn, M. L. *et al.* Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanorods Synthesized Using an Organometallic Method. *ChemPhysChem* **7**, 2392–2397 (2006).
32. Ischenko, V. *et al.* Zinc Oxide Nanoparticles with Defects. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1945–1954 (2005).
33. Minami, T., Sato, H., Nanto, H. & Takata, S. Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L781–L784 (1985).
34. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
35. Van de Walle, C. G. Defect analysis and engineering in ZnO. *Phys. B Condens. Matter* **308–310**, 899–903 (2001).
36. Van de Walle, C. G., Laks, D. B., Neumark, G. F. & Pantelides, S. T. First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe. *Phys. Rev. B* **47**, 9425–9434 (1993).
37. Chadi, D. J. Doping in ZnSe, ZnTe, MgSe, and MgTe wide-band-gap semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 534–537 (1994).
38. Karzel, H. *et al.* Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B* **53**, 11425 (1996).
39. Decremps, F. *et al.* Local structure of condensed zinc oxide. *Phys. Rev. B* **68**, (2003).
40. Saitta, A. M. & Decremps, F. Unifying description of the wurtzite-to-rocksalt phase transition in wide-gap semiconductors: The effect of d electrons on the elastic constants. *Phys. Rev. B* **70**, 035214 (2004).
41. Li, L. Origin and Scaling of the Permanent Dipole Moment in CdSe Nanorods. *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003).
42. Dal Corso, A. Ab initio study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Phys. Rev. B* **50**, 10715–10721 (1994).
43. Phillips, J. C. *Bonds and bands in semiconductors*. (Academic Press, 1973).
44. Jaffe, J. E. & Hess, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. *Phys. Rev. B* **48**, 7903–7909 (1993).
45. Liu, L. & Bassett, W. A. *Elements, Oxides, and Silicates: High-Pressure Phases With Implications for the Earth's Interior*. (Oxford University Press, Incorporated, 1986).
46. Bates, C. H., White, W. B. & Roy, R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* **137**, 993–993 (1962).
47. Jamieson, J. C. The phase behavior of simple compounds. *Phys. Earth Planet. Inter.* **3**, 201–203 (1970).

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

48. Decremps, F., Zhang, J. & Liebermann, R. C. New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO. *Eur. Lett. EPL* **51**, 268–274 (2000).
49. K, K., Y, S. & T, K. Phase transition of ZnO under high pressure and temperature. *Proc Jpn Acad Ser B* **75B**, 1–6 (1999).
50. Desgreniers, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
51. Decremps, F., Pellicer-Porres, J., Saitta, A. M., Chervin, J.-C. & Polian, A. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. *Phys. Rev. B* **65**, 092101 (2002).
52. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure. *J. Chem. Phys.* **102**, 4642–4656 (1995).
53. Jiang, J. Z. *et al.* Grain-size effect on pressure-induced semiconductor-to-metal transition in ZnS. *J. Appl. Phys.* **86**, 6608–6610 (1999).
54. Li, S., Wen, Z. & Jiang, Q. Pressure-induced phase transition of CdSe and ZnO nanocrystals. *Scr. Mater.* **59**, 526–529 (2008).
55. Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernik, S. & Srećković, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 914–921 (2010).
56. Giri, P. K. *et al.* Correlation between microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by ball milling. *J. Appl. Phys.* **102**, 093515 (2007).
57. Suchocki, A. *et al.* Influence of stoichiometry on phase transition pressure of LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261908 (2006).
58. Grzanka, E. *et al.* Phase transition in nanocrystalline ZnO. *Z. Für Krist. Suppl.* **2006**, 337–342 (2006).
59. Kumar, R. S., Cornelius, A. L. & Nicol, M. F. Structure of nanocrystalline ZnO up to 85GPa. *Curr. Appl. Phys.* **7**, 135–138 (2007).
60. Liang, J. Y. *et al.* A novel synthesis route and phase transformation of ZnO nanoparticles modified by DDAB. *J. Cryst. Growth* **252**, 226–229 (2003).
61. Decremps, F. *et al.* Trapping of cubic ZnO nanocrystallites at ambient conditions. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4820 (2002).
62. Baranov, A. N. *et al.* High-pressure synthesis and luminescent properties of cubic ZnO/MgO nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **107**, 073519 (2010).
63. Yan, X. *et al.* Doping Effect on High-Pressure Structural Stability of ZnO Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **113**, 1164–1167 (2009).
64. Dong, Z. *et al.* Pressure-Induced Structural Transformations of ZnO Nanowires Probed by X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2102–2107 (2012).
65. Wang, L., Liu, H., Qian, J., Yang, W. & Zhao, Y. Structural Stability and Compressibility Study for ZnO Nanobelts under High Pressure. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2074–2079 (2012).
66. Hou, D. *et al.* Compression of a crystalline ZnO nanotube: An experimental exploration of the B4 to B1 transition mechanism. *J. Appl. Phys.* **105**, 104317–104317-4 (2009).
67. Wickham, J. N., Herhold, A. B. & Alivisatos, A. P. Shape change as an indicator of mechanism in the high-pressure structural transformations of CdSe nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 923–926 (2000).
68. Baranov, A. N. *et al.* Nanocrystallinity as a Route to Metastable Phases: Rock Salt ZnO. *Chem. Mater.* **25**, 1775–1782 (2013).
69. Hawa, T. & Zachariah, M. R. Internal pressure and surface tension of bare and hydrogen coated silicon nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **121**, 9043 (2004).
70. Schoenhalz, A. L. & Dalpian, G. M. Surface-induced structural modification in ZnO nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 1–5 (2012).
71. Nicolas, D. Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares. (2007). at http://hal.inria.fr/docs/00/17/04/47/PDF/these_D_Nicolas.pdf
72. Na, S.-H. & Park, C.-H. First-Principles Study of the Surface of Wurtzite ZnO and ZnS: Implications for Nanostructure Formation. *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 867–872
73. Hearne, G. *et al.* Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A Raman spectroscopy study at high pressure. *Phys. Rev. B* **70**, (2004).

74. Brus, L. E., Harkless, J. A. W. & Stillinger, F. H. Theoretical Metastability of Semiconductor Crystallites in High-Pressure Phases, with Application to β -Tin Structure Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4834–4838 (1996).
75. Lee, S. *et al.* ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis. *Superlattices Microstruct.* **43**, 330–339 (2008).
76. Guisbiers, G. & Buchaillot, L. Universal size/shape-dependent law for characteristic temperatures. *Phys. Lett.* **374**, 305–308 (2009).
77. Zhao, L.-H., Zhang, J. & Sun, S.-Q. Stable aqueous ZnO nanoparticles with green photoluminescence and biocompatibility. *J. Lumin.* **132**, 2595–2598 (2012).
78. Ikushima, Y., Saito, N. & Arai, M. Raman spectral studies of aqueous zinc nitrate solution at high temperatures and at a high pressure of 30 MPa. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3029–3035 (1998).
79. Taïnoff, D. Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO. (2009). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00507281>>
80. Tainoff, D., Masenelli, B., Boisson, O., Guiraud, G. & Mélinon, P. Crystallinity, Stoichiometry, and Luminescence of High Quality ZnO Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12623–12627 (2008).
81. Melinon, P. *et al.* FROM FREE CLUSTERS TO CLUSTER-ASSEMBLED MATERIALS. *Int. J. Mod. Phys. B* **09**, 339–397 (1995).
82. Masenelli, B. *et al.* Rare earth based clusters for nanoscale light source. *Eur. Phys. J. - At. Mol. Opt. Plasma Phys.* **34**, 139–143 (2005).
83. Daniele, S. *et al.* Preparations of nano-particles, nano-composites and fibers of ZnO from an amide precursor: Photocatalytic decomposition of (CH₃)₂S₂ in a continuous flow reactor. *Mater. Res. Bull.* **41**, 2210–2218 (2006).
84. Demoisson, F., Ariane, M., Piolet, R. & Bernard, F. Original Supercritical Water Device for Continuous Production of Nanopowders. *Adv. Eng. Mater.* **13**, 487–493 (2011).
85. Feng, W., Tao, H., Liu, Y. & Liu, Y. Structure and Optical Behavior of Nanocomposite Hybrid Films of Well Monodispersed ZnO Nanoparticles into Poly (vinylpyrrolidone). **22**, 230–234 (2009).
86. Damonte, L. C., Mendoza Zélis, L. A., Marí Soucase, B. & Hernández Fenollosa, M. A. Nanoparticles of ZnO obtained by mechanical milling. *Powder Technol.* **148**, 15–19 (2004).
87. Schumm, M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures. (2009). at <<http://www.opus-bayern.de/uni-wuerzburg/volltexte/2009/3704/>>
88. Serrano, J. *et al.* Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Phys. Rev. B* **69**, (2004).
89. Arguello, C. A., Rousseau, D. L. & Porto, S. P. S. First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals. *Phys. Rev.* **181**, 1351–1363 (1969).
90. Damen, T. C., Porto, S. P. S. & Tell, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.* **142**, 570–574 (1966).
91. Gouadec, G. & Colombari, P. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **53**, 1–56 (2007).
92. Richter, H., Wang, Z. P. & Ley, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.* **39**, 625–629 (1981).
93. Rajalakshmi, M., Arora, A. K., Bendre, B. S. & Mahamuni, S. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **87**, 2445–2448 (2000).
94. Marquina, J., Power, C. & González, J. Raman scattering on ZnO nanocrystals. *Rev. Mex. Fis.* **53**, 170 (2007).
95. Alim, K. A., Fonoberov, V. A., Shamsa, M. & Balandin, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *J. Appl. Phys.* **97**, 124313 (2005).
96. Zhang, S. L. *et al.* Study of the size effect on the optical mode frequencies of ZnO nanoparticles with nearly uniform size. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243108–243108–3 (2006).
97. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75**, (2007).
98. Calleja, J. M. & Cardona, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **16**, 3753–3761 (1977).

5. Étude sous haute pression de l'oxyde de zinc nanométrique

99. Manjón, F. J., Marí, B., Serrano, J. & Romero, A. H. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *J. Appl. Phys.* **97**, 053516–053516–4 (2005).
100. Pages, C. Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation. (2007). at <<http://thesesups.ups-tlse.fr/137/>>
101. Kaschner, A. *et al.* Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1909–1911 (2002).
102. Bundesmann, C. *et al.* Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1974–1976 (2003).
103. Sharma, S. K. & Exarhos, G. J. Raman Spectroscopic Investigation of ZnO and Doped ZnO Films, Nanoparticles and Bulk Material at Ambient and High Pressures. *Solid State Phenom.* **55**, 32–37 (1997).
104. Manouni, A. E. *et al.* Effect of aluminium doping on zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis. *Superlattices Microstruct.* **39**, 185–192 (2006).
105. Chassaing, P.-M. Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO. (2009). at <<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00406581/>>
106. Zeng, H. *et al.* Surface optical phonon Raman scattering in Zn/ZnO core-shell structured nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 181905 (2006).
107. Djurisić, A. B. & Leung, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures. *Small Weinb. Bergstr. Ger.* **2**, 944–961 (2006).
108. Windisch, C. F., Exarhos, G. J., Yao, C. & Wang, L.-Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. *J. Appl. Phys.* **101**, 123711–123711–6 (2007).
109. Yu, C. *et al.* Phase transformation and resistivity of dumbbell-like ZnO microcrystals under high pressure. *J. Appl. Phys.* **103**, 114901 (2008).
110. Bayarjargal, L., Winkler, B., Haussühl, E. & Boehler, R. Influence of deviatoric stress on the pressure-induced structural phase transition of ZnO studied by optical second harmonic generation measurements. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 061907 (2009).
111. Palosz, B. *et al.* High pressure x-ray diffraction studies on nanocrystalline materials. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S353 (2004).
112. Shiojiri, M. & Kaito, C. Structure and growth of ZnO smoke particles prepared by gas evaporation technique. *J. Cryst. Growth* **52**, Part 1, 173–177 (1981).
113. Wu, Y., Zhang, X.-H., Xu, F., Zheng, L.-S. & Kang, J. A hierarchical lattice structure and formation mechanism of ZnO nano-tetrapods. *Nanotechnology* **20**, 325709 (2009).
114. Snedeker, L. P., Risbud, A. S., Masala, O., Zhang, J. P. & Seshadri, R. Organic phase conversion of bulk (wurtzite) ZnO to nanophase (wurtzite and zinc blende) ZnO. *Solid State Sci.* **7**, 1500–1505 (2005).
115. Petrov, I. *et al.* Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN by solid-state reaction. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2491–2493 (1992).
116. Wu, Y., Kang, J. & Liu, F. Pressure induced wurtzite-to-zinc blende phase transition in ZnO at finite temperature. *J. Mater. Res.* **23**, 3347–3352 (2008).
117. Wu, P.-J., Stetsko, Y. P., Tsuei, K.-D., Dronyak, R. & Liang, K. S. Size dependence of tetrahedral bond lengths in CdSe nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161911 (2007).
118. Claeysens, F. *et al.* Growth of ZnO thin films—experiment and theory. *J. Mater. Chem.* **15**, 139–148 (2005).
119. Manjón, F. *et al.* Lattice dynamics of wurtzite and rocksalt AlN under high pressure: Effect of compression on the crystal anisotropy of wurtzite-type semiconductors. *Phys. Rev. B* **77**, (2008).
120. Tu, Z. C. First-Principles Study on Physical Properties of a Single ZnO Monolayer with Graphene-Like Structure. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **7**, 1182–1186 (2010).
121. Tusche, C., Meyerheim, H. L. & Kirschner, J. Observation of Depolarized ZnO(0001) Monolayers: Formation of Unreconstructed Planar Sheets. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 026102 (2007).
122. Lizandara Pueyo, C. *et al.* Molecular Precursor Route to a Metastable Form of Zinc Oxide. *Chem. Mater.* **22**, 4263–4270 (2010).
123. Boulfelfel, S. E. & Leoni, S. Competing intermediates in the pressure-induced wurtzite to rocksalt phase transition in ZnO. *Phys. Rev. B* **78**, 125204 (2008).

124. Kulkarni, A. J. *et al.* Effect of load triaxiality on polymorphic transitions in zinc oxide. *Mech. Res. Commun.* **35**, 73–80 (2008).
125. Wang, J., Xiao, P., Zhou, M., Wang, Z. R. & Ke, F. J. Wurtzite-to-tetragonal structure phase transformation and size effect in ZnO nanorods. *J. Appl. Phys.* **107**, 023512 (2010).
126. Limpijumnong, S. & Jungthawan, S. First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: A case of a low-transformation barrier. *Phys. Rev. B* **70**, 054104 (2004).
127. Liu, H. *et al.* Rietveld refinement study of the pressure dependence of the internal structural parameter u in the wurtzite phase of ZnO. *Phys. Rev. B* **71**, 212103 (2005).
128. Smith, J. S., Desgreniers, S., Tse, J. S. & Klug, D. D. High-pressure phase transition observed in barium hydride. *J. Appl. Phys.* **102**, 043520 (2007).
129. Li, Y. *et al.* High-pressure phase transformations in CaH₂. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 045211 (2008).
130. Shuker, R. & Gammon, R. W. Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222–225 (1970).
131. Halsall, M. P., Harmer, P., Parbrook, P. J. & Henley, S. J. Raman scattering and absorption study of the high-pressure wurtzite to rocksalt phase transition of GaN. *Phys. Rev. B* **69**, 235207 (2004).
132. Ibáñez, J. *et al.* High-pressure lattice dynamics in wurtzite and rocksalt indium nitride investigated by means of Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* **88**, 115202 (2013).
133. Manjón, F. J. *et al.* Effect of pressure on the Raman scattering of wurtzite AlN. *Phys. Status Solidi B* **244**, 42–47 (2007).

Chapitre 6

Extensions de l'approche thermodynamique

Sommaire

6.1	Approche via la théorie de Landau des transitions de phase	139
6.1.1	Généralités	142
6.1.2	Contribution de l'énergie de surface.....	142
6.1.3	Limites de validité	143
6.2	Considérations cinétiques : extension vers la théorie de Ginzburg-Landau.....	144
6.2.1	Généralités	142
6.2.2	Application à l'étude de nanoparticules sous pression.....	142
6.3	Conclusions et perspectives.....	150
	Références du chapitre 6 :	151

6.1 Approche via la théorie de Landau des transitions de phase

6.1.1 Généralités

La théorie de Landau, développée en 1936 est une théorie phénoménologique, c'est-à-dire qu'elle ne permet pas d'établir qu'une transition de phase apparaisse dans le système, l'existence de cette transition est un fait expérimental à partir duquel se base la théorie. Son enjeu est de pouvoir établir un lien pertinent entre les caractéristiques microscopiques de la transition (groupe d'espace et changements structuraux, etc) et la mesure de différentes

6. Extension de l'approche thermodynamique

quantités macroscopiques (optique, élastique diélectrique, ...). Cette théorie était initialement restreinte aux transitions pour lesquelles une relation groupe/sous-groupe était préservée. Cependant, depuis le travail de Tolédano et Dmitriev ¹, il a été démontré qu'il était possible de définir un paramètre d'ordre permettant d'étendre l'approche de Landau à tout type de transition. Cette généralisation s'appuie en particulier sur l'existence de relations groupes/sous-groupes entre les différents états intermédiaires de la transition.

Dans ce chapitre nous avons choisi d'illustrer les différents résultats en prenant comme référence l'oxyde de zinc, dont le comportement sous pression (à l'état massif et pour des nanoparticules) a été discuté dans le chapitre précédent. Il est très important de noter que toutes les considérations à suivre ne se limitent pas à ce matériau et peuvent être généralisées à tout type de transitions structurales de type cristal-cristal.

Les structures wurtzite ($P6_3mc$) et NaCl ($Fm\bar{3}m$) ne présentent pas de relation groupe/sous-groupe. Comme nous l'avons évoqué dans la partie 5.5.1 de nombreux auteurs ont proposé divers chemins de transitions (cT) permettant de décrire la transition wz-NaCl comme une déformation continue ²⁻⁵. On peut notamment retenir les études récentes de Capillas ⁴ et Stokes ⁵ ayant obtenus par des considérations de symétrie, différents cT définis par un sous-groupe commun aux groupes de symétrie des structures basses et hautes pressions (les cT les plus probables étant $Pna2_1$ et $Cmc2_1$). Ce résultat nous permet ainsi d'analyser les transitions reconstructives (c'est à dire sans relation groupe / sous-groupe) telles que la transition wurtzite-NaCl dans le cadre de la théorie de Landau. L'hypothèse forte de la théorie de Landau est que le potentiel thermodynamique puisse être développé autour de P_T en série de Taylor en fonction d'un paramètre d'ordre η .

Pour les matériaux massifs, le potentiel de Landau pour une transition de second ordre est :

$$F(P, \eta) = F_0 + \alpha(P) \eta^2 + \beta(P) \eta^4 \quad (6.1)$$

L'évolution du potentiel en fonction de la pression pour une transition de second ordre est représentée en figure 6.1.a. La forme analytique la plus simple de $\alpha(P)$ conduisant à un changement de signe de ce dernier à la pression de transition (pour $P < P_c$: $\alpha < 0$ et pour $P > P_c$: $\alpha > 0$) est :

$$\alpha(P) = \alpha_0 (P_c - P), \quad (6.2)$$

avec α_0 positif. Le paramètre β doit être positif afin que la dérivée seconde de $F(\eta)$ par rapport à η soit positive (critère de stabilité). A une pression donnée, l'état d'équilibre stable correspond à une valeur de η minimisant l'énergie libre $F(\eta, P)$. L'équation d'état est ainsi donnée par $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$: . pour $P < P_c$, la seule solution possible est $\eta = 0$

. pour $P > P_c$, deux solutions sont accessibles (voir figure 6.1.b.) : un maximum (instable) en $\eta = 0$ et un minimum $\eta_{eq} = \sqrt{\frac{\alpha_0(P - P_c)}{2\beta}}$.

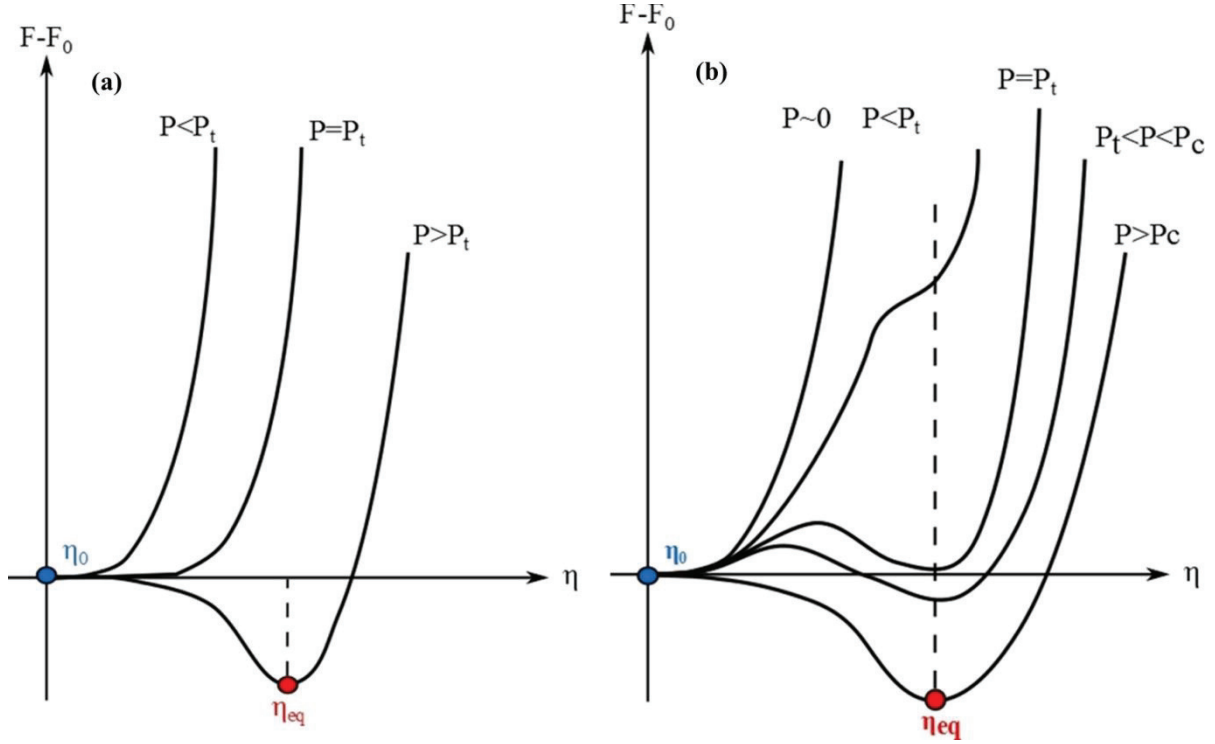


Fig 6.1 : Représentation du potentiel en fonction du paramètre d'ordre pour une transition (a) de second ordre et (b) de premier ordre. Les grandeurs P_t et P_c désignent respectivement la pression de transition thermodynamique et la pression de transition critique telles qu'elles sont décrites en partie 2.2 Les décalages des courbes pour différentes pressions sont volontairement introduits par souci de lisibilité.

Durant la suite de cette étude nous considérerons une transition du second ordre, afin de travailler à partir d'un potentiel simple. Le formalisme développé peut cependant être étendu à une transition de premier ordre en utilisant un potentiel d'ordre supérieur donné par la forme de Devonshire ⁶:

$$F(P, \eta) = F_0 + \alpha_0(P_c - P) \eta^2 - \beta(P) \eta^4 + \Gamma \eta^6, \quad (6.3)$$

avec α changeant de signe à la transition et $\beta, \Gamma > 0$. Cette fonction est représentée en figure 6.1.b pour différentes pressions. Les termes P_c et P_t correspondent respectivement à la pression critique et thermodynamique telles qu'elles ont été définies au chapitre 2. A basse pression, la courbe ne présente qu'un seul minimum correspondant à $\eta = 0$. Un nouveau minimum du potentiel apparaît à la pression de transition thermodynamique P_t , les deux minima étant alors séparés par une barrière de potentiel reflétant la barrière cinétique de la transition. On se place dès lors dans un régime métastable dans lequel un apport d'énergie (fournie ici par la pression) est nécessaire pour faire transiter le système. Plus nous "avancerons" dans le régime métastable et plus il sera simple de perturber le système afin de le forcer à basculer vers le nouvel état stable via un mécanisme de nucléation puis croissance. Finalement à une pression dite pression de transition critique P_c une inversion de la courbure

6. Extension de l'approche thermodynamique

en η_0 traduit la fin de la transition (un seul minimum en η_{eq}). L'expression du minimum d'équilibre η_{eq} dans une transition de 1^{er} est ainsi la solution non triviale de :

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \alpha_0(P_c - P) - 2\beta\eta_{eq}^2 + 3\Gamma\eta_{eq}^4 = 0, \quad (6.4)$$

d'où :

$$\eta_{eq}^2 = \frac{\beta + \sqrt{\beta^2 - 3\alpha_0 \cdot \Gamma(P - P_c)}}{3\Gamma}. \quad (6.5)$$

6.1.2 Contribution de l'énergie de surface

Dans la plupart des cas, la taille de particule, et donc l'énergie de surface associée, modifie essentiellement les frontières de transitions sans changer le nombre ni la nature de phases stables du diagramme de phase. Cela correspond typiquement au rôle que joue un paramètre d'ordre que l'on qualifie de secondaire (ex : la déformation dans l'effet magnétostrictif) ¹. L'idée proposée ici consiste à considérer un terme de couplage additionnel δ entre le paramètre d'ordre primaire η et l'énergie de surface. Considérons une nanoparticule sphérique, c'est-à-dire avec une tension de surface γ isotrope (donc scalaire), pour laquelle on négligera la différence de volume entre la phase haute pression et basse pression. Le potentiel de Landau correspondant peut ainsi s'écrire :

$$F = F_0 + \alpha\eta^2 + \beta\eta^4 + \delta\eta^2 \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{V} S, \quad (6.6)$$

où S est la surface de la nanoparticule et V son volume (le terme S/V est introduit par analyse dimensionnelle). Les grandeurs F et γ s'expriment respectivement en $J.m^{-3}$ et $J.m^{-2}$. Recherchons maintenant l'équation d'état donnée par :

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = \eta \left[2\alpha_0(P_c - P) + 4\beta \cdot \eta^2 + 2\delta \cdot \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{V} \cdot S \right] = 0 \quad (6.7)$$

On a $S/V = 3/R$ et la solution non triviale est donnée par :

$$\eta^2 = \frac{-\alpha_0}{2\beta} \left[(P_c - P) + \frac{3\delta}{\alpha_0} \cdot \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{R} \right]. \quad (6.8)$$

On a ainsi:

$$\eta^2 = \frac{-\alpha_0(P_c^* - P)}{2\beta} \quad (6.9)$$

avec :

$$P_c^* = P_c + \frac{3\delta(\gamma_{hp} - \gamma_{bp})}{\alpha_0 \cdot R}. \quad (6.10)$$

On retrouve ainsi la dépendance en $1/R$ de la pression de transition attendue à l'échelle nanométrique dans la littérature. Ce comportement peut être étendu au cas d'une transition reconstructive de premier ordre telle que la transition wurtzite \rightarrow NaCl observée dans ZnO sous pression. On obtient alors :

$$\eta^2 = \frac{\beta}{3\Gamma} + \frac{1}{3\Gamma} \sqrt{\beta^2 - 3\Gamma\alpha_0(P_c^* - P)}, \quad (6.11)$$

avec

$$P_c^* = P_c + \frac{3\Gamma\delta(\gamma_{hp} - \gamma_{bp})}{\alpha_{0,R}}. \quad (6.12)$$

Ainsi, dans le cas où l'énergie de surface de la phase haute pression est supérieure à celle de la phase basse pression, on observe alors une augmentation de la pression de transition telle qu'il a été prévu par Alivisatos ⁷ et observé expérimentalement dans ZnO (voir chapitre 5).

6.1.3 Limites de validité

Comme nous venons de le voir, une approche basée sur la théorie de Landau permet de décrire l'évolution de la pression de transition en fonction de la taille de nanoparticules en très bon accord avec les données expérimentales rapportées dans la littérature. Une telle approche ne permet cependant pas d'appréhender la diversité des comportements sous pressions rapportés dans notre étude sur ZnO pour des échantillons de tailles équivalentes. Par ailleurs, aucune information relative à la largeur de la gamme de pression de transition ne peut être extraite d'un tel modèle.

Quelques critiques s'imposent naturellement :

L'une des hypothèses de départ était de ne considérer qu'une seule nanoparticule isolée. Cependant, dans la grande majorité des expériences haute pression, l'échantillon est constitué d'une assemblée de nanoparticules pressées ensemble résultant ainsi non seulement à un gradient de pression à travers l'échantillon mais aussi à des interactions dipolaires entre les nanoparticules (d'autant plus dans un matériau fortement polaire tel que ZnO). Cette distinction est particulièrement déterminante dans ZrO₂ par exemple ⁸, pour lequel la taille critique de stabilisation de la phase tétragonale passe de 10 à 33 nm pour respectivement une nanoparticule isolée et des nanoparticules agrégées.

Une considération plus fondamentale concerne le caractère incomplet de la forme de l'énergie près de la transition de phase. En effet, le modèle de Landau est implicitement une théorie de champ moyen négligeant les fluctuations, c'est-à-dire supposant que le paramètre d'ordre soit le même dans tout le système. Or, durant une transition de phase du premier ordre, il apparaît une coexistence entre les phases basses et haute pression et le paramètre d'ordre devient ainsi dépendant de la position (et du temps). De ce fait, lorsque l'on approche de la pression de transition, les fluctuations deviennent non négligeables, car comparables à la différence entre les valeurs du paramètre d'ordre des phases basses et hautes pressions.

Le modèle développé précédemment en 6.1.2 nécessite ainsi d'être reconsidéré afin de mettre en évidence et mieux comprendre l'étendue de la gamme de pression durant laquelle on observe une coexistence de phases. Le recours à la théorie de Ginzburg-Landau constitue, comme nous allons le voir, une approche très instructive quant à la cinétique de la transition et permettant une description plus réaliste du mécanisme de transition.

6. Extension de l'approche thermodynamique

6.2 Considérations cinétiques : extension vers la théorie de Ginzburg-Landau

6.2.1 Généralités

En 1950, Landau et Ginzburg ont proposé une théorie phénoménologique ⁹ permettant de décrire certains principes de la supraconductivité à partir de considérations intuitives. Bien que cette théorie ne fut que très peu reconnue à ses débuts, elle devint largement admise par la communauté scientifique dès 1959 lorsque Gorkov montra ¹⁰ qu'elle pouvait être déduite de la théorie microscopique BCS (du nom de ses auteurs respectifs J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer) pour une température suffisamment proche de la température critique T_c . Au-delà du cadre de la supraconductivité, cette théorie a été largement utilisée dans plusieurs autres domaines ^{11,12}. L'idée générale de la théorie de GL est d'inclure les fluctuations discutées en (6.1.3) en ajoutant un terme, dit terme de Ginzburg, dans l'énergie libre contenant un gradient de l'amplitude du paramètre d'ordre :

$$F = F_0 + \alpha_0 (P_c - P)\eta^2 + \beta\eta^4 + \delta\eta^2 \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{V} S + K|\vec{\nabla}\eta|^2 \quad (6.13)$$

Il est important de rappeler que ce terme d'énergie additionnelle n'est pertinent qu'autour de P_c . En effet dès lors que α devient appréciable, les deux premiers termes de l'énergie libre (6) déterminent un minimum profond de $|\eta|$, ne laissant que très peu de place aux fluctuations d'amplitudes. Dans l'hypothèse où le système est isotrope, l'énergie libre ne peut dépendre de la direction de $\vec{\nabla}\eta$, ce qui justifie la forme du dernier terme de (6.13). Le coefficient K se doit d'être positif afin que le système ne soit pas instable vis à vis des fluctuations (la création d'une inhomogénéité dans le système présente un coût d'énergie).

6.2.2 Application à l'étude de nanoparticules sous pression

Dans le cadre de notre étude, le coefficient K peut être envisagé comme composé de trois termes, chacun source de fluctuations :

- (i) Le premier terme K_{pression} tient compte du gradient de pression, source d'incertitude inhérente aux expériences hautes pressions.
- (ii) Un second terme $K_{\text{dipolaire}}$ faisant intervenir les interactions dipolaires entre deux nanoparticules de structures wurtzite au sein de l'échantillon.
- (iii) Enfin, le dernier terme introduit $K_{\text{interface}}$ est associé au désordre induit à l'interface entre deux phases lors de la germination d'une phase (rs) dans l'autre (wz).

Ce dernier point a déjà été discuté dans la littérature par H. Tolbert ⁷ pour un échantillon de CdSe. L'énergie d'interface associée est ainsi pressentie comme étant fortement affectée par

6. Extension de l'approche thermodynamique

la structure en surface de la phase nucléée et par le désaccord de forme entre la phase initiale et le nucleus de la phase HP. Le potentiel de Ginzburg-Landau (GL) ainsi obtenu est défini comme :

$$F = F_0 + \alpha\eta^2 + \beta\eta^4 + \delta\eta^2 \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{V} S + (K_{pression} + K_{dipolaire} + K_{interface}) |\vec{\nabla}\eta|^2 \quad (6.14)$$

Ce potentiel de GL est conservatif du moment que l'on utilise un paramètre d'ordre unique pour toutes les nanoparticules (dans le cas d'une distribution en taille très piquée). Le terme de Ginzburg est désigné comme étant un terme cinétique, les autres termes correspondant à un terme potentiel¹³. En utilisant l'équation (6.14), nous obtenons l'équation canonique suivante :

$$F^* - F_0^* = \alpha^* \eta^2 + \beta^* \eta^4 + |\vec{\nabla}\eta|^2 \quad (6.15)$$

$$\alpha^* = \left(\alpha + \delta \frac{\gamma_{hp} - \gamma_{bp}}{V} S \right) \cdot (K_{pression} + K_{dipolaire} + K_{interface})^{-1} \quad (6.16)$$

$$\beta^* = \beta \cdot (K_{pression} + K_{dipolaire} + K_{interface})^{-1} \quad (6.17)$$

L'état d'énergie minimale est obtenue pour $\frac{\partial F^*}{\partial \eta} = 0$ et satisfait l'équation d'Euler de $F(\eta, \nabla\eta)$ ¹³ dans un cas particulier pour lequel α^* et β^* sont couplés :

$$\frac{\partial F^*}{\partial \eta} = \Delta\eta - \frac{1}{\varepsilon^2} \eta (1 - |\eta|^2) = 0, \quad (6.18)$$

$$\text{avec} \quad \alpha^* = -\frac{1}{\varepsilon^2} \text{ et } \beta^* = \frac{-\alpha^*}{2}. \quad (6.19)$$

Le paramètre ε est désigné comme la longueur de cohérence du paramètre d'ordre et définit l'étendue de pression autour de P_T sur laquelle les termes de fluctuations introduits précédemment ont un effet notable. Dans notre cas ce paramètre est directement relié à la largeur de la région de transition. Notons que le choix des couplages dans (6.19) a été effectué de telle façon que $\eta(\pm\infty) = \pm 1$ et $\eta(0) = 0$. L'équation (6.18) correspond à l'équation stationnaire de Ginzburg Landau. Il devient alors intéressant de discuter de ce cas particulier en considérant un paramètre d'ordre réel à une dimension ($\eta : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$) et satisfaisant les conditions aux limites $\lim_{P \rightarrow \pm\infty} \eta(P) = \pm 1$ (la limite en ∞ revient à considérer qu'on est loin de la pression critique). La forme analytique de la solution de (6.18) est ainsi donnée par :

$$\eta(P) = \frac{e^{\left(\frac{\sqrt{2}}{2\varepsilon}P\right)} - 1}{e^{\left(\frac{\sqrt{2}}{2\varepsilon}P\right)} + 1} \quad (6.20)$$

6. Extension de l'approche thermodynamique

Cette fonction est représentée en figure 6.2 pour différentes valeurs de ε . On peut d'ores et déjà remarquer que la largeur de la région de transition est d'environ 2ε . En l'absence du terme de Ginzburg ($K_{\text{pression}} + K_{\text{dipolaire}} + K_{\text{interface}} = 0$), $\varepsilon \sim 0$ et la fonction s'apparente à la fonction de Heaviside avec une augmentation brutale du paramètre d'ordre à la pression de transition $P=P_c$ (avec P_c la pression de transition critique). Notons que dans ce cas P_c est équivalent à la pression de transition thermodynamique P_T définie précédemment. En présence de termes de couplages en revanche (courbes en noir sur figure 6.2), P_c s'écarte de P_T et la transition de phase s'étale sur une gamme de pression.

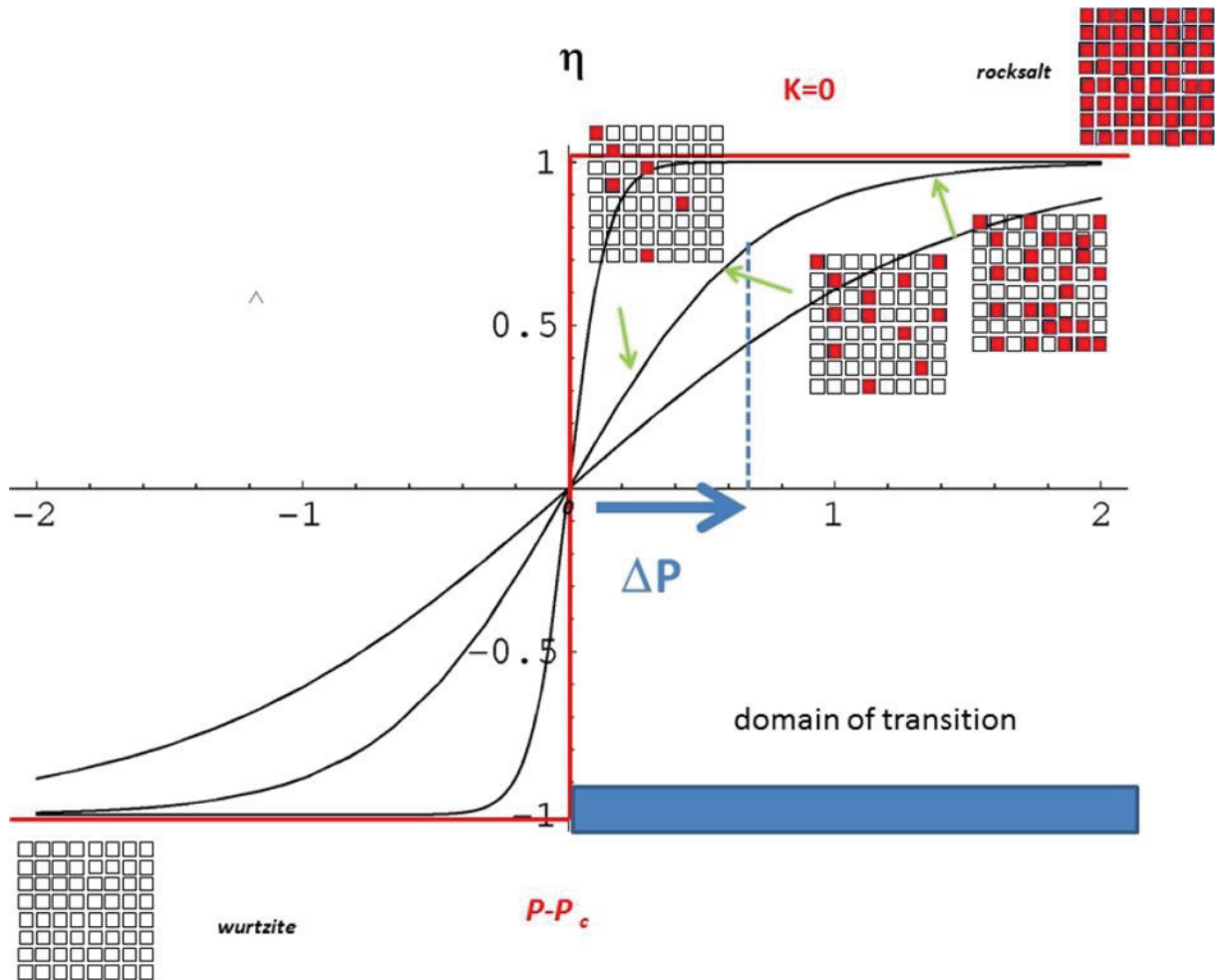


Figure 6.2: Evolution du paramètre d'ordre normalisé en fonction de la pression. La courbe rouge désigne l'évolution sous pression d'un échantillon idéal ne présentant pas de couplage ni de gradient de pression ($K=0$). Si la pression de transition est définie au point d'inflexion tel que l'a proposé Alivisatos¹⁴, ΔP est alors la pression apparente de la transition. Dans le cas de monodomaines (nanoparticules sans défauts), le domaine de transition est directement proportionnel aux termes cinétiques de l'équation 6.14. Le rectangle bleu désigne le domaine de coexistence entre les deux phases. Dans le cas de nanoparticules défectueuses en revanche, cette gamme de transition est également dépendante du nombre de défauts.

6. Extension de l'approche thermodynamique

Tout d'abord, considérons le système en régime de faible couplage (aucun gradient de pression, aucunes interactions entre particules), le paramètre d'ordre ne sera alors influencé que par la partie cinétique réduite au terme $K_{\text{interface}}$. Cette perturbation conduit à une inhomogénéité du paramètre d'ordre (d'autant plus important que le terme $|K_{\text{interface}}|$ est élevé), justifiant ainsi qu'aucune transition brutale ne soit observée. On observe qu'une augmentation du facteur K (en considérant tous les termes de Ginzburg) introduit un domaine de pression dans lequel la transition n'est pas clairement définie (avec $\Delta P \sim 4\epsilon$). Il est intéressant de distinguer la participation des termes de Ginzburg d'un cas idéal à un cas plus réaliste. Tout d'abord, si l'on considère le cas idéal d'une nanoparticule unique dans un milieu idéal, l'interface entre les deux phases durant le processus de nucléation est la principale origine du domaine de coexistence de phases. Dans une expérience « réelle » en revanche, le gradient de pression ainsi que le terme dipolaire vont fortement contribuer à l'importance de ce domaine de coexistence. En particulier dans le cas de ZnO (dont la structure wurtzite présente un caractère polaire prononcé), les défauts de stœchiométrie hautement probables peuvent conduire à un important écart de la neutralité électrique augmentant ainsi significativement le terme $K_{\text{dipolaire}}$ et donc la largeur de la gamme de transition.

Intéressons-nous davantage à l'évolution de la transition à l'échelle d'une nanoparticule. Comme nous en avons discuté précédemment, S.H Tolbert et Alivisatos⁷ ont proposé que la croissance de la phase haute pression s'effectuait de manière cohérente dans toute la nanoparticule autour d'un unique germe de nucléation (généralement en surface). En sachant que la germination à partir de défauts est largement favorisée, il est intéressant de maintenant considérer le cas simple d'une nanoparticule présentant des défauts ponctuels en volume. D'un point de vue thermodynamique, ces défauts de volume (majoritairement des lacunes d'oxygène dans ZnO) sont distribués aléatoirement dans la nanoparticule. Il est ainsi possible de définir autour de chaque défaut un "domaine de Voronoï", lesquels sont analogues aux domaines de Weiss en magnétisme.

Il semble pertinent de noter que bien que dans l'absolu chaque défaut peut être considéré comme un embryon pour la transition de phase, du point de vue de l'expérimentateur, il est nécessaire d'atteindre une croissance minimale du ou des domaines de Voronoï à une taille équivalente à la longueur de cohérence de la sonde utilisée ($L_{\text{cohérence Raman}} < \text{dimension de la cellule de Voronoï}$). Par ailleurs, en sachant que durant le processus de croissance chaque domaine peut croître au détriment d'autres (de façon non cohérente), le paramètre d'ordre n'est plus conservé. Notons dès à présent que cette distinction entre le caractère non conservatif des défauts et le nombre de nanoparticule qui lui est conservatif est extrêmement importante par la suite.

Le système considéré précédemment peut être ainsi décrit dans le cadre théorique de Ginzburg-Landau dépendant du temps par un ensemble de Q paramètres d'ordre non conservatifs, dans lequel chaque champ de paramètre d'ordre représente une cellule de Voronoï. Le potentiel de Ginzburg-Landau est ainsi défini comme $F_{\text{nanoparticule}} = F + F_{\text{grain}}$ avec F_{grain} représente la densité d'énergie libre liée aux degrés de liberté orientationnels des domaines de Voronoï.

6. Extension de l'approche thermodynamique

L'énergie F_{grain} est composée de deux termes, le premier décrit un potentiel avec Q minimum dégénérés correspondant à Q orientation des domaines de Voronoï, le second comprend un gradient d'énergie ($\kappa > 0$) représentant le coût en énergie pour créer une interface (une paroi de domaine) entre deux domaines (de façon analogue aux parois de Bloch pour les domaines de Weiss) ¹⁵:

$$F_{\text{grain}} = \sum_{i=1}^Q (a\eta_i^2 + b\eta_i^4) + c \sum_{i=1}^Q \sum_{j>1}^Q (\eta_i^2 \eta_j^2) + \sum_{i=1}^Q \kappa (\vec{\nabla} \eta_i)^2 \quad (6.21)$$

La sommation s'effectue sur les Q orientations possibles de la cellule de Voronoï à l'intérieur de la nanoparticule. Malheureusement, la distribution ainsi que l'orientation des domaines de Voronoï étant inconnues, cette équation ne peut pas être résolue en l'état. Si l'on considère à nouveau que les défauts sont équiprobables au sein de la nanoparticule, on peut alors faire l'hypothèse que la distribution en taille des domaines de Voronoï est extrêmement fine. Cette approximation conduit ainsi à :

$$F_{\text{grain}} = a\eta^2 + (b + c)\eta^4 + \kappa (\vec{\nabla} \eta)^2 \quad (6.22)$$

Finalement, en combinant (6.14) et (6.21), on obtient :

$$F = F_0 + \alpha\eta^2 + \beta\eta^4 + \delta\eta^2 \frac{\gamma_{\text{hp}} - \gamma_{\text{bp}}}{v} S + a\eta^2 + (b + c)\eta^4 + (K_{\text{pression}} + K_{\text{dipolaire}} + K_{\text{interface}} + \kappa) |\vec{\nabla} \eta|^2 \quad (6.23)$$

La forme de l'énergie libre obtenue (6.23) nous montre ainsi que dans ce modèle, la pression de transition est augmentée par deux facteurs : (i) l'énergie nécessaire pour créer des parois de domaine et (ii) l'énergie correspondante aux orientations mutuelles des domaines. Ces deux termes sont essentiellement reliées à la distribution de défauts au sein de la nanoparticule et sont donc relativement indépendants des interactions entre nanoparticules. Il est par ailleurs intéressant de discuter de la cinétique de la transition aux deux échelles considérées (au sein de la nanoparticule/assemblée de nanoparticules). En effet, il est bien établi que la distribution de nanoparticules (la croissance de domaine) dans une phase évolue en fonction du temps comme $t^{1/3}$ et $t^{1/2}$ pour des paramètres d'ordres respectivement conservatifs et non conservatifs (Figure 6.3) ¹⁶. Or, la force de l'approche de Ginzburg Landau est qu'elle est définie dans une classe d'universalité, c'est-à-dire que la phase évolue en fonction du temps (suivant un exposant critique) indépendamment de la nature des interactions considérées. Cela suggère ainsi que le mécanisme de nucléation pour une assemblée de nanoparticules (paramètre conservatif) est plus lent que le réarrangement des multi-domaines à l'intérieur de la nanoparticule (paramètre non-conservatif). Pour résumer, le domaine de transition est relié non seulement à un facteur d'erreurs expérimentales (le gradient de pression qui revient en soi à un décalage constant car il est sensiblement le même pour toutes les expériences), mais aussi à un couplage entre les nanoparticules de l'échantillon et enfin au couplage entre les défauts présents au sein de la nanoparticule.

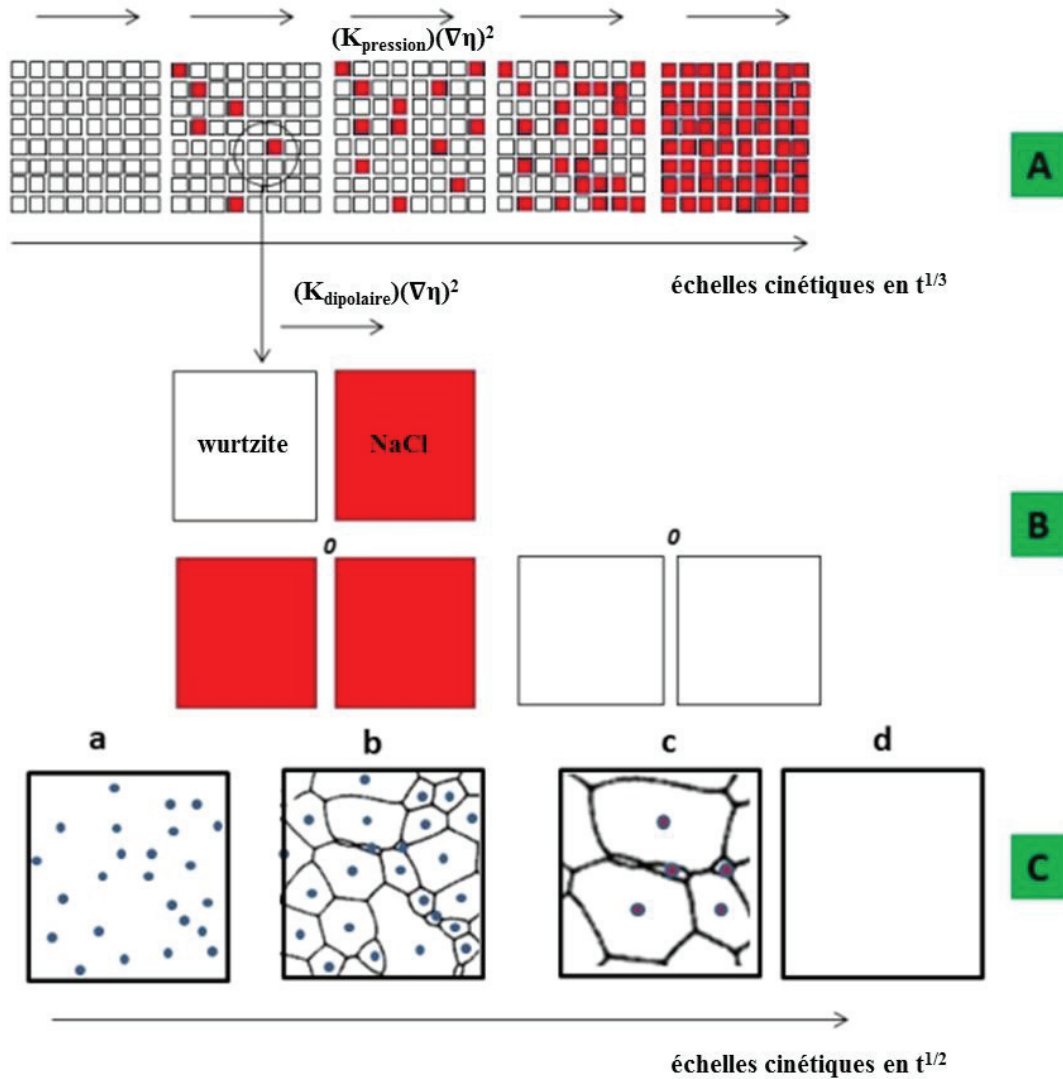


Figure 6.3: (A) Comportement collectif d'un ensemble de nanoparticules identiques et parfaitement alignées en fonction du temps et de la pression. (B) Interaction dipolaire entre particules de phases différentes. Par soucis de simplicité on considérera les faces non polaires (100) et $(10\bar{1}1)$ des structures NaCl et wurtzite respectivement. (C) Evolution des domaines en fonction de la pression et du temps dans une nanoparticule présentant des défauts. De gauche à droite : (a) distribution des défauts et (b) cellules de Voronoï associées, (c) croissance des domaines et (d) transition. Le terme $(K_{\text{pression}})(\nabla\eta)^2$ et $(K_{\text{dipolaire}})(\nabla\eta)^2$ sont définis dans le corps de texte.

6.3 Conclusions et perspectives

Dans le cadre de la théorie de Landau "classique" l'introduction d'un terme de couplage entre le paramètre d'ordre et l'énergie de surface permet de rejoindre la dépendance en taille de la pression de transition observée dans la littérature. Au même titre que certaines remarques précédemment formulées au cours du manuscrit, ce modèle se limite cependant à l'étude d'une nanoparticule isolée (donc sans interactions avec son environnement) et sans défauts et n'illustre pas la coexistence de phases sur des larges gammes de pression. La théorie de Ginzburg Landau apporte un cadre théorique permettant de discuter d'un tel phénomène via l'introduction d'un terme cinétique prenant en compte différents termes de couplages. La résolution de l'équation de Ginzburg Landau est effectuée dans un système sans défauts et en régime de faible couplage. Dans le cas de nanoparticules de ZnO nues et sans défauts la transformation wurtzite \rightarrow NaCl apparaît à une pression similaire à celle observée pour le matériau massif. L'augmentation des termes de couplages conduit à observer une augmentation du domaine de pression sur lequel la transformation de phase s'effectue.

L'influence des défauts sur la transition a été prise en compte en considérant une nanoparticule comme une assemblée de domaines de Voronoi et analysant les interactions entre ces derniers durant la transition. Bien que l'équation associée ne puisse être résolue, elle permet cependant d'interpréter l'augmentation de la pression de transition ainsi que l'élargissement de la gamme de pression observée lors de notre étude sur des nanoparticules de ZnO présentant une densité de défauts importante. Par ailleurs, dans le cas d'une particule présentant une très forte densité de défauts, les domaines de Voronoi ainsi définis peuvent être de taille inférieure ou comparable à la longueur de cohérence Raman, conduisant ainsi à observer une transition de type cristal-amorphe. Nous avons de plus, montré que la cinétique de transition présente deux échelles de temps dépendant de la nature des paramètres considérés.

Perspectives et proposition d'un protocole expérimental

Comme nous venons de le voir, le problème demeure complexe et différents paramètres sont susceptibles de modifier la pression de transition. Ces différents paramètres ne sont (ou ne peuvent être) que très rarement contrôlés et expliquent la dispersion de pressions de transitions observées dans la littérature. Malgré tout, l'identification des facteurs conduisant à ces écarts de valeurs est très encourageante en vue de définir un protocole expérimental visant à minimiser l'influence de chacun de ces paramètres. La somme de ces facteurs étant reliée à ε , la mesure de ΔP permet une estimation de ces derniers. Afin de limiter le nombre de termes participant à l'élargissement, plusieurs expériences dédiées à minimiser certains facteurs peuvent être proposées :

- . De contrôler l'état d'adsorption en surface des nanoparticules. Les liaisons organiques des ligands sont en effet fortement non isotropes sous pression.
- . Etudier une nanoparticule unique ou des nanoparticules bien dispersées, triées en taille et intégrées dans une matrice isotrope (Lif par exemple). Ce protocole permet de

s'astreindre des facteurs liés à l'agglomération ou l'interaction entre nanoparticules et permet donc de se limiter à l'étude des paramètres conservatifs.

. Il est nécessaire de caractériser les défauts ponctuels intrinsèques (de type Schottky et Frenkel) et extrinsèques (défauts de stœchiométrie). L'absence de défauts permet cette fois de limiter les paramètres non conservatifs

. De contrôler la taille

. Les effets cinétiques et les fluctuations dynamiques présentent différents temps caractéristique. L'utilisation de faibles rampes de pression permettrait d'assurer l'équilibre.

. Contrôler l'environnement de stockage (afin d'éviter toute physisorption)

...

Références du chapitre 6 :

1. Tolédano, P. & Dmitriev, V. *Reconstructive Phase Transitions: In Crystals and Quasicrystals*. (World Scientific, 1996).
2. Sowa, H. On the transition from the wurtzite to the NaCl type. *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **57**, 176–82 (2001).
3. Shimojo, F. *et al.* Atomistic mechanisms for wurtzite-to-rocksalt structural transformation in cadmium selenide under pressure. *Phys. Rev. B* **70**, 184111 (2004).
4. Capillas, C., Perez-Mato, J. M. & Aroyo, M. I. Maximal symmetry transition paths for reconstructive phase transitions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 275203 (2007).
5. Stokes, H. T. *et al.* Bilayer sliding mechanism for the wurtzite-to-rocksalt transition. *Phys. Rev. B* **76**, 012102 (2007).
6. Devonshire, A. F. Theory of ferroelectrics. *Advances in Physics* **3**, 85–130 (1954).
7. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. The wurtzite to rock salt structural transformation in CdSe nanocrystals under high pressure. *The Journal of Chemical Physics* **102**, 4642–4656 (1995).
8. Shukla, S. & Seal, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews* **50**, 45–64 (2005).
9. Ginzburg, L. V. & Landau, L. D. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **20**, (1950).
10. Gorkov, L. P. Microscopic derivation of the ginzburg-landau equations in the theory of superconductivity. *Soviet Physics JETP* **36(9)**, (1959).
11. Ipsen, M. & Sørensen, P. G. Finite Wavelength Instabilities in a Slow Mode Coupled Complex Ginzburg-Landau Equation. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2389–2392 (2000).
12. Bohr, T., Huber, G. & Ott, E. The structure of spiral-domain patterns and shocks in the 2D complex Ginzburg-Landau equation. *Physica D: Nonlinear Phenomena* **106**, 95–112 (1997).
13. Borzi, A., Grossauer, H. & Scherzer, O. Analysis of Iterative Methods for Solving a Ginzburg-Landau Equation. *Int J Comput Vision* **64**, 203–219 (2005).
14. Tolbert, S. H. & Alivisatos, A. P. Size Dependence of a First Order Solid-Solid Phase Transition: The Wurtzite to Rock Salt Transformation in CdSe Nanocrystals. *Science* **265**, 373–376 (1994).

6. Extension de l'approche thermodynamique

15. Albers, R. C., Ahluwalia, R., Lookman, T. & Saxena, A. Modeling solid-solid phase transformations: from single crystal to polycrystal behavior. *Computational & Applied Mathematics* **23**, 345–361 (2004).
16. Chen, L.-Q. & Yang, W. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics. *Phys. Rev. B* **50**, 15752–15756 (1994).

Chapitre 7

Conclusion générale

Ce travail a été entrepris dans le but de comprendre l'influence de l'effet de taille sur les modifications de stabilité structurale apparaissant dans les nanomatériaux. L'apparition de nouvelles propriétés physiques à l'échelle nanométrique est généralement attribuée de façon univoque à la contribution de l'énergie de surface à l'énergie libre de Gibbs. Cependant, bien que le concept d'énergie de surface soit pertinent dans le cas d'une nanoparticule isolée et sans défauts, son utilisation systématique dans le cadre d'études expérimentales n'est pas toujours pertinente et conduit à différentes observations pour un matériau et une taille de cristallite donnée. A ces échelles la prise en compte de l'état de surface devient déterminante et de nombreux paramètres peuvent modifier de façon dramatique l'énergie libre de l'échantillon. La prise en compte d'une énergie d'interface et non plus d'une énergie de surface permet de comprendre l'apparition de nouvelles propriétés physiques sous pression ainsi que d'expliquer la disparité de résultats parfois observés dans la littérature. Dans ce but, nous avons accordé une importance toute particulière à diversifier et caractériser l'état de surface de nos nanoparticules (fonctionnalisation, défauts cristallins et stoechiométrie). Nous avons de plus fait le choix de nous abstenir de l'utilisation de milieux transmetteurs de pression afin de ne pas introduire d'interfaces supplémentaires et avons discuté de l'influence d'un tel chargement sur le régime de compression. Les résultats obtenus dans cette destination sont à destination de plusieurs communautés. Concernant la physique des agrégats spécialisé dans le contrôle de l'état de surface, l'utilisation du paramètre pression permet d'exalter l'influence de l'énergie d'interface afin de discriminer différents échantillons et explorer de nouveaux états thermodynamiques. Concernant les études hautes pression, la modification des diagrammes de phases ainsi que leur interprétation à l'échelle nanométrique se doit d'être précédée par un contrôle de l'état chimique de la surface ainsi que des défauts des nanoparticules. Il apparaît par ailleurs que l'utilisation de valeurs numériques de l'énergie de surfaces obtenue dans une voie de synthèse soit difficilement extrapolable aux autres études (échantillons obtenues dans d'autres conditions) compliquant ainsi significativement l'élaboration de modèles théoriques.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'influence de l'état de surface sur l'amorphisation sous pression de nanoparticules d' Y_2O_3 . La caractérisation par spectroscopie infrarouge a rapidement permis d'identifier aux conditions ambiantes une source de pollution de surface introduite post-synthèse, à savoir la carbonatation à partir du CO_2 atmosphérique. Cette modification de l'état de surface, difficilement observables par les techniques de caractérisation traditionnellement utilisées dans de telles études (spectroscopie Raman et diffraction de rayons X) conduit cependant à des modifications majeures du polymorphisme sous pression. La comparaison avec un échantillon conservé sous atmosphère contrôlée (Argon) de taille identique et produit par la même voie de synthèse a été effectuée. Une amorphisation sous pression a été obtenue dans l'échantillon conservé sous atmosphère ambiante tandis qu'une transition entre les structures cristallines cubique et hexagonales (observées dans le matériau massif) a été observée dans l'échantillon conservé sous atmosphère d'argon. Le protocole suivi dans cette étude nous a permis d'exclure l'influence exclusive d'un effet de taille (via la contribution de l'énergie de surface) ou de termes d'interfaces inhérents à la synthèse, sur les différences obtenues entre les deux chemins de transitions. Il apparaît ainsi que le paramètre taille est nécessaire mais non suffisant à l'amorphisation sous pression et doit être couplé à une densité critique de défauts. Cette densité est ici introduite, non pas comme résultant de la voie de synthèse comme c'est le cas pour TiO_2 , mais essentiellement par l'exposition à l'air libre de l'échantillon. La comparaison avec d'autres processus d'amorphisation nous a permis d'émettre l'hypothèse que l'amorphisation soit favorablement initiée lors de la compression autour de défauts extrinsèques ponctuels introduits par l'adsorption de carbonates en surface. L'interface cristal-amorphe ainsi créée conduit alors à une croissance de la phase amorphe dans tout l'échantillon. La nucléation préférentielle de la phase amorphe a été discutée par des considérations thermodynamiques et cinétiques. Dans le premier cas, bien que l'énergie libre de Gibbs des structures cristalline soit fortement modifiée par l'énergie d'interface, cette influence est significativement moins marquée concernant le domaine d'énergie propre aux états amorphes. Ainsi, au-delà d'une certaine valeur de l'énergie d'interface, la transition vers un état amorphe devient plus favorable à haute pression d'un point de vue énergétique. Via le concept de paysages énergétique, nous avons illustrés que le couplage entre l'énergie d'interface et l'énergie élastique induite par la compression, conduit à un abaissement de la barrière cinétique entre la structure cubique et un méga-bassin amorphe. Les concepts développés peuvent être envisagé pour d'autres matériaux mauvais formateurs de verre à l'état massif. Le contrôle de l'état de surface permet finalement de disposer d'un paramètre supplémentaire aux paramètres pression et taille et offre ainsi la possibilité d'explorer de nouveaux paysages énergétiques.

L'étude sous pression de différents échantillons de ZnO de taille équivalente mais obtenus par différentes voies de synthèse a permis de mettre en évidence l'influence des défauts intrinsèques sur le comportement sous pression. Bien que la présence de défauts cristallins ou défauts de stoechiométrie soit hautement favorable dans l'oxyde de zinc nanométrique à conditions ambiante, leurs caractérisations par spectroscopie Raman et DRX

Conclusion générale

est hautement délicate. L'apport des techniques de luminescence et électrons Auger nous a cependant permis d'attribuer certains aspects du signal Raman comme témoignant de la présence de tels défauts en vue de suivre leurs évolutions lors du cycle en pression. Ces techniques de caractérisation nous ont par ailleurs amené à considérer l'un des échantillons, synthétisé par voie physique, comme un échantillon d'oxyde de zinc nanométrique modèle, présentant une stoechiométrie nominale et une très faible densité de défauts. Durant cette étude nous nous sommes intéressés à l'évolution à l'échelle nanométrique de trois aspects de la transition de la phase sous pression : la pression de transition, la nature de la phase haute pression et la réversibilité de la transition. Concernant ce dernier point aucune différence significative n'a été observée entre les différents échantillons et conclut à une réversibilité partielle de la transition comme rapporté dans la littérature. Le signal Raman singulier de la phase haute pression atteinte dans certains échantillons "défectueux" était en première instance difficilement attribuable à la structure NaCl attendue et nous a conduits à nous interroger sur la nature de la phase haute pression associée. Suite à différentes hypothèses, il semblerait que ce signal reflète la densité d'états vibrationnels de la structure NaCl résultant d'une importante mise en désordre de cette dernière. Enfin, une partie importante des résultats obtenus concernent les pressions de transitions observées ou pour être plus exact la gamme de pression de transition. L'examen de la gamme de pression de transition, bien que généralement peu discutée, s'est cependant avérée riche en informations et permet de lever certains *quiproquos* dans la littérature notamment concernant la comparaison de pression de transitions. Ce dernier point ne se limite pas à l'oxyde de zinc et nombreux résultats sur d'autres nanomatériaux méritent d'être rediscutés. Nous avons pu à travers ces études observer une dépendance de la pression de transition ainsi que des bornes de transitions en fonction de la voie de synthèse. Tandis que la pression de transition des différents échantillons défectueux suit une forte dépendance en taille de façon analogue à la littérature, le comportement sous pression de l'échantillon synthétisé par voie physique se rapproche fortement de celui d'un échantillon massif. Ce dernier point est expliqué en termes d'énergie d'interface à défauts d'énergie de surface et est illustré dans le formalisme de Gibbs. Dans le cas de l'oxyde de zinc la contribution majeure à l'énergie d'interface (au-delà de l'énergie de surface) est identifiée comme liée à la densité de défauts intrinsèques (V_O , V_{Zn} et Z_{ni}) et défauts de stoechiométrie à conditions ambiantes. Bien qu'une faible dépendance en taille de la pression de transition ait été rapportée pour l'échantillon obtenu par voie physique, la gamme de pression de transition (~ 3 GPa) en revanche est supérieure à celle de matériaux massifs (~ 0.5 GPa). Bien qu'une augmentation de cette gamme de pression soit rapportée dans les échantillons nanométriques présentant une haute densité de défauts, l'interprétation dans le cadre de la théorie de Gibbs est cependant limitée et nous a conduit à nous intéresser à d'autres modèles thermodynamiques.

Tout en travaillant à l'obtention de données fiables et reproductibles sur les transitions de phases dans les nanoparticules, il est possible d'explorer des pistes de réflexion pour développer un modèle thermodynamique utilisable. Nous avons dans un premier présenté un modèle basé sur la théorie de Landau. Le couplage du paramètre d'ordre primaire η avec la tension de surface γ permet d'aboutir à la dépendance en $1/r$ de la pression de transition telle qu'elle est rapportée dans la littérature. Ce modèle se limite cependant à prendre en compte

l'influence de l'énergie de surface d'une nanoparticule idéale et isolée et ne peut rendre compte des résultats obtenus précédemment dans l'oxyde de zinc. Nous proposons ainsi une extension de ce modèle introduisant des termes cinétiques permettant de tenir compte du gradient de pression, des interactions dipolaires entre nanoparticules et enfin des contraintes associées à l'interface entre les phases basses et hautes pressions lors de la nucléation. Ces considérations sont décrites au sein de la théorie de Ginzburg-Landau. Dans le cas d'une assemblée de nanoparticules sans défauts, le modèle développé permet de relier la largeur du domaine de pression de transition aux trois termes de couplages introduits précédemment. L'influence des défauts sur la transition a été prise en compte en considérant une nanoparticule comme une assemblée de domaines de Voronoi et analysant les interactions entre ces derniers durant la transition. Ce modèle permet ainsi une description multi échelle (transition au sein du grain ou dans une collection de nanoparticules) de la transition et suggère différents temps caractéristiques selon l'échelle considérée. Bien que ce modèle ait été développé ici dans le cadre de la transition de l'oxyde de zinc, il n'est nullement limité à ce dernier et peut être étendu à une large gamme de nanomatériaux.

à suivre ...

Annexe 1

Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

L'étude à suivre est davantage une étude prospective et pour laquelle manque certains résultats expérimentaux (justifiant ainsi sa place en annexe)

Dans la continuité des résultats obtenus sur l'oxyde d'yttrium, nous souhaitons nous intéresser au polymorphisme sous pression de certains sesquioxydes de terres rares (Re_2O_3 où Re désigne un lanthanide). Cette classe de matériaux présente un intérêt technologique extrême riche offrant un large panel d'applications ¹⁻³. Plus récemment, les nanoparticules de Re_2O_3 ont en particulier été intensivement étudiées pour leur propriété de luminescence. Une grande synthèse des propriétés thermodynamiques, des stabilités et transitions de phase en température et (ou) sous pression attendues dans les sesquioxydes de terres rares a récemment été apporté par M. Zinkevich ⁴. Cependant comme nous allons le préciser, bien que la stabilité thermodynamique sous haute température soit relativement bien établie, la stabilité structurale à condition ambiante ainsi qu'à haute pression de ces oxydes à l'échelle nanométrique demeure encore en débat.

Dans un premier temps, rappelons quelques généralités concernant les structures propres aux sesquioxydes de terre rare. Selon le rayon du cation, on dénote trois types de structures stables à température ambiante, pour ces composés (figure A.I.1):

Une structure hexagonale de type A (groupe d'espace: $P\bar{3}m1$) regroupe les cations allant de La à Nd et dans laquelle chaque cation est entouré de 7 anions d'Oxygène. Une structure cubique de type C ($Ia-3$), incluant les cations Tb à Lu, lesquels sont de coordination 6. Finalement les Re_2O_3 avec une taille de cation intermédiaires (Sm à Gd) peuvent exister à la fois dans la structure de type C ou dans une structure monoclinique de type B ($C/2m$) de coordination 7. Notons par ailleurs que deux structures supplémentaires sont rapportées à

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

haute température dans la plupart des sesquioxydes, l'une étant hexagonale de type H ($P6_3/mmc$) tandis que l'autre est cubique de type X ($Im-3m$).

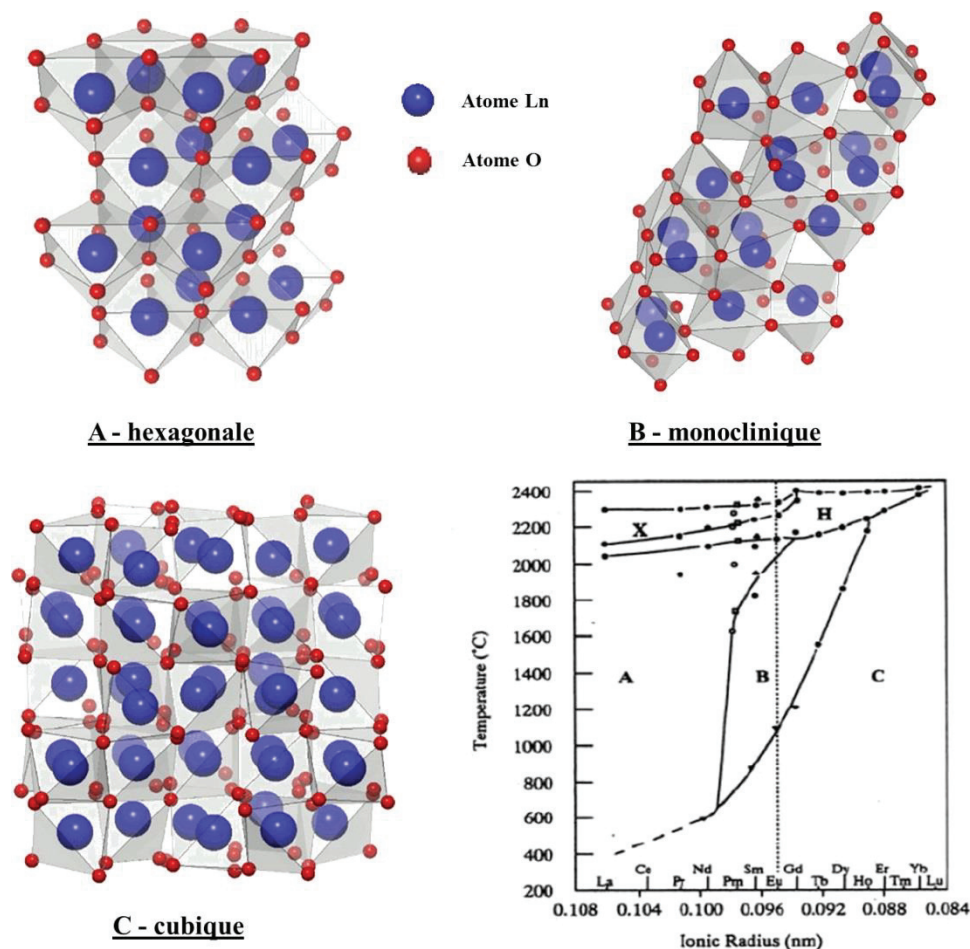


Figure A.I.1: Représentation des structures à température ambiante dans les sesquioxydes de terres rares Ln_2O_3 . (en bas à droite) Diagramme de phase en fonction de la température des Ln_2O_3 ⁴. Les X et H désignent respectivement une phase cubique haute température et hexagonale haute température⁵.

A condition ambiante, Gd_2O_3 est, au même titre que Sm_2O_3 ou Eu_2O_3 , susceptible d'exister à la fois sous forme B-monoclinique et C-cubique. Il a été montré que la structure des sesquioxydes (pour des cations de taille moyenne) à condition ambiante est étroitement liée à "l'histoire thermique" de l'échantillon durant sa synthèse. Ainsi, bien que la structure cubique soit attendue comme étant la plus stable à conditions ambiante, il s'avère que de nombreuses voies de synthèse conduisent à l'obtention d'un mélange de phase cubique et monoclinique à conditions ambiante. Cette apparition de la structure monoclinique lors de la synthèse de nanoparticules de Gd_2O_3 a parfois été interprétée comme résultant de l'influence d'une pression de Laplace induite par la tension de surface des agrégats. Certaines études rapportent par ailleurs l'obtention de phases cubiques fortement désordonnées ou d'états amorphes dans Gd_2O_3 ^{3,6}. Cette observation est à ce titre relativement surprenant compte tenu de la forte ionicité de ce composé. Une large part des applications de Gd_2O_3 reposant sur sa structure cubique, la compréhension de la stabilité relative des différents polymorphes de

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

Gd_2O_3 est particulièrement importante et méritent ainsi que nous intéressions au comportement sous pression de ces composés.

Etat de l'art de Gd_2O_3 sous pression

Il revient de noter qu'en comparaison d'autres oxydes de terres rares, relativement peu d'études ont été conduites sur le comportement sous pression de Gd_2O_3 . La première étude in-situ ayant été publiée à notre connaissance est celle de H. Chen en 2007⁷. Cette étude s'avère cependant largement critiquable en raison de la faible qualité des spectres et de l'échantillon initial (mélange de phase cubique et monoclinique). Par défaut nous présentons les résultats relativement similaires obtenus par F. X. Zhang⁸ dans une poudre de Gd_2O_3 purement cubique. Les spectres obtenus (figure A.I.2) par spectroscopie Raman et XRD attestent d'une transition complète de la phase C-cubique vers une phase haute pression identifiée comme étant A-hexagonale. Cette transformation de type reconstructive s'amorce autour de 7 GPa et devient complète vers 15 GPa, s'accompagnant d'une augmentation de la densité de 9.2%. Lors de la décompression, une transformation "displacive" de la structure hexagonale haute pression vers une structure B-monoclinique est observée. Ce résultat permet par ailleurs d'expliquer les résultats d'Hoeskstra ayant rapporté par des mesures ex-situ (donc sans visibilité sur la structure haute pression) la transition C→B. Plusieurs cycles de pression successifs ont été effectués par Zhang et attestent par ailleurs de la réversibilité de la transition B↔A. Notons malgré tout que les spectres Raman proposés dans cette étude sont d'une qualité relativement faible et présentent un signal de fond relativement présent à haute pression rendant délicate l'observation de la structure A. Malgré tout, cette étude permet ainsi d'envisager le chemin de transition sous pression dans Gd_2O_3 micrométrique comme :

C-Cubique $\xrightarrow{7-15 \text{ GPa}}$ A-Hexagonale lors de la compression
et A-Hexagonale \rightarrow B-monoclinique lors du retour à pression ambiante.

Aucune trace de la transition C → B prévues par d'autres études⁹ n'est observée ici. Cette transition a cependant été rapportée par L. Bai¹⁰ lors d'une expérience haute pression sous chargement argon (au titre de MTP). Cette précision du milieu transmetteur est volontaire car différents chemins de transitions sont observés par L. Bai sous pression selon le MTP utilisé. Il obtient ainsi les deux comportements suivant :

Argon : $C+B (2.5 \text{ GPa}) \xrightarrow{8.9 \text{ GPa}} C+A \xrightarrow{8.9-14.8 \text{ GPa}} A.$

Huile de silicone : $C (P_{\text{ambiante}}) \xrightarrow{6.2-13 \text{ GPa}} A.$

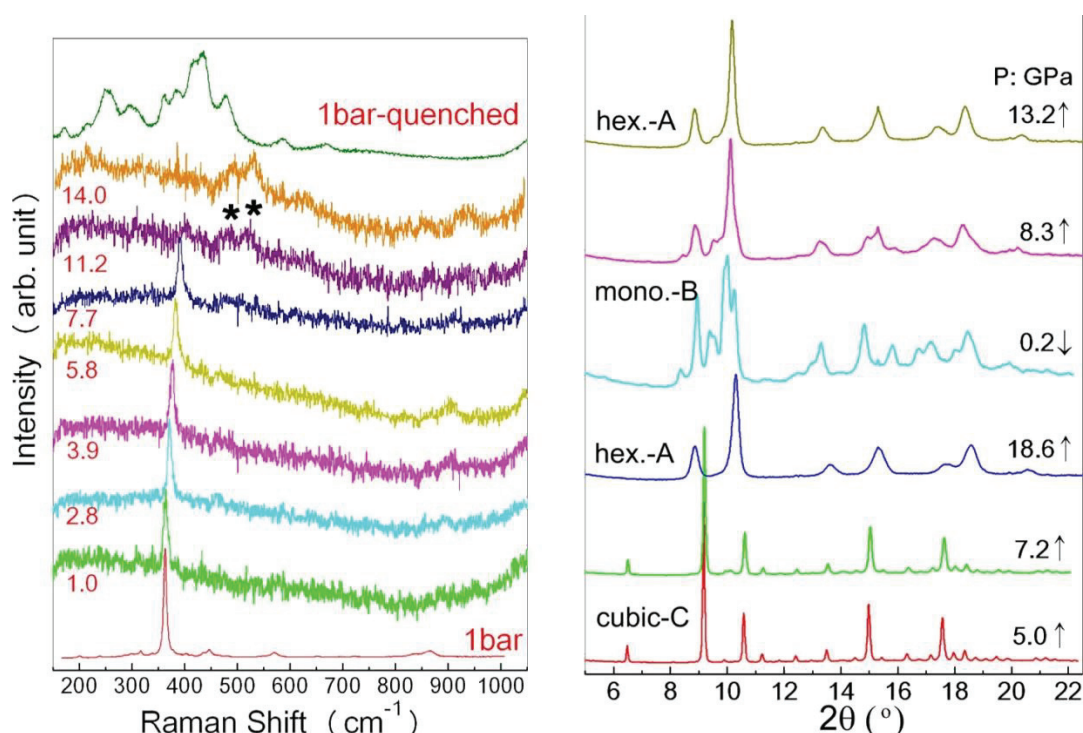


Figure A.I.2: (à gauche) Spectre Raman obtenue dans une poudre de Gd_2O_3 lors d'un cycle en pression. La phase haute pression est attribuée à la structure A-hexagonale. Les pics Raman attribués à cette structure sont surmontés d'un astérisque. (à droite) Succession de cycle pression suivi par diffraction de rayons X. La transition $C \rightarrow A$ est observée comme irréversible. La transition $A \rightarrow B$ apparaît en revanche comme réversible.

Le chargement argon nécessitant une compression de la cellule, aucune visibilité n'est possible quant à l'apparition de la structure B entre 0 et 2.5 GPa. Les deux MTP utilisés permettant des conditions hydrostatiques en dessous de 3 GPa la transition de la phase cubique vers monoclinique peut être envisagée comme résultant de contraintes de cisaillement non hydrostatiques durant le chargement avec Argon. L'influence du traitement en température nécessaire à ce chargement peut aussi être envisagée. Finalement la transition $C \rightarrow B$ sous pression n'est pas réellement établie dans Gd_2O_3 micrométrique. Rappelons que cette transition ait été particulièrement étudiée afin de rendre compte de la présence de structure monoclinique à condition ambiante dans certaines synthèses de Gd_2O_3 nanométrique¹¹⁻¹³. Une taille critique de nanoparticule, en dessous de laquelle la structure est monoclinique, a été estimée à 2.8 nm¹². Cette taille conduirait ainsi à une tension de surface de 2.25 N. m⁻¹ équivalente à une pression de 3 GPa. Cependant comme nous venons de le voir cette transition est loin d'être une évidence.

Afin d'étudier une éventuelle contribution de l'énergie de surface sur le paysage énergétique de ce sesquioxyde, H. Chen (2007) a été le premier à proposer une étude à haute pression sur des nanoparticules de Gd_2O_3 de 30 nm¹³. Néanmoins, au même titre que leur étude discutée précédemment sur Gd_2O_3 micrométrique, relativement peu de conclusions

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

pertinente peuvent être retenues en raison de spectres de diffraction et de luminescences de qualités très discutables. La qualité de l'échantillon peut par ailleurs être remise en cause, ce dernier présentant une forte dispersion en taille (30-60nm) et une adsorption en surface de micelles de CTAB inhérente à la voie de synthèse utilisée ¹⁴. Une transition $C+B \rightarrow A+B$ est rapportée pour les deux techniques. Une étude plus récente effectuée par N. Dilawar ¹⁵ rapporte certains résultats intéressants et pouvant être reliés aux discussions précédente sur Y_2O_3 . Le comportement sous pression de trois sesquioxydes de terres rares nanométrique (Y_2O_3 , Sm_2O_3 et Gd_2O_3) est étudié. Bien que nous traitons essentiellement des résultats sur Gd_2O_3 , il est intéressant de noter que les auteurs observent une amorphisation partielle de l'échantillon d' Y_2O_3 à haute pression. La taille des nanoparticules d' Y_2O_3 est très élevée (~63 nm) en comparaison de la taille critique envisagée par L. Wang (12 nm) ¹⁶ et aucun traitement ou caractérisation de surface sur les échantillons d'origine commerciale n'ont été effectués. Les conclusions précédemment obtenues sur Y_2O_3 suggèrent ainsi une densité de défauts initiale importante dans les échantillons et nous permettent de poser des réserves quant aux résultats obtenus dans les autres échantillons. Lors de la compression de nanoparticules de Gd_2O_3 ($d \sim 30$ nm), aucune transition $C \rightarrow B$ n'est observée. En revanche, les spectres Raman présentent une transition de la structure cubique vers un état fortement désordonné au-delà de 11 GPa. Bien que certains pics émergeant du fond amorphe tendent à conclure à la présence de structure de type C, aucune réelle information sur la structure haute pression ne peut être raisonnablement avancée. Lors de la décompression, seule la persistance du fond amorphe est observée et aucune transition n'est rapportée.

Pour résumer, l'oxyde de gadolinium sous sa forme massive présente une transition C-cubique \rightarrow A-hexagonale lors de la compression. Bien que certains auteurs rapportent une transition $C \rightarrow B$ à basse pression, aucune preuve expérimentale pertinente n'est établie. Lors de la décompression, la structure haute pression A se transforme vers une structure monoclinique de type B. En revanche, le comportement sous pression dans un échantillon nanométrique est relativement mal établi. Nous avons en particulier émis certaines réserves sur la pseudo-amorphisation sous pression récemment rapportées et aucune information sur la structure récupérée à conditions ambiante après le cycle en pression n'est avancée.

Etude Raman sous pression de Gd_2O_3 nanométrique

Dans ce contexte, nous avons effectué des mesures Raman et de fluorescence à autre pression de nanoparticules de Gd_2O_3 :Ho purement cubique, présentant une taille de grain de 50 nm et correctement stoechiométrique. Les intérêts d'un dopage par des ions holmium (~5%) étaient initialement de disposer d'une sonde locale supplémentaire via la fluorescence de l'ion Ho^{3+} mais cela n'a pas été réellement. Les spectres Raman obtenus sont présentés en figure A.I.3. La phase à pression ambiante est sans ambiguïté attribuée à la phase cubique et les fréquences respectives des modes sont en bonne adéquation avec la littérature ^{11,15}. Nous suivrons essentiellement l'évolution du mode situé à 361 cm^{-1} sous pression afin de mettre en évidence l'apparition de modifications structurales dans l'échantillon. Lors de la compression, on observe classiquement un décalage vers les hautes fréquences du pic principal ainsi qu'un élargissement notable. Ce mode étant triplement dégénéré ¹⁷, il est envisageable que cet

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

élargissement résulte d'une levée de dégérescence induite par des contraintes non hydrostatiques. Au-delà de 12 GPa (non représenté sur la figure), on observe une diminution significative du pic principal, jusqu'à disparition complète de ce dernier dès 14.2 GPa. Cette modification s'accompagne par l'apparition dès 12 GPa de nouveaux pics aux alentours de 212, 485 et 510 cm^{-1} .

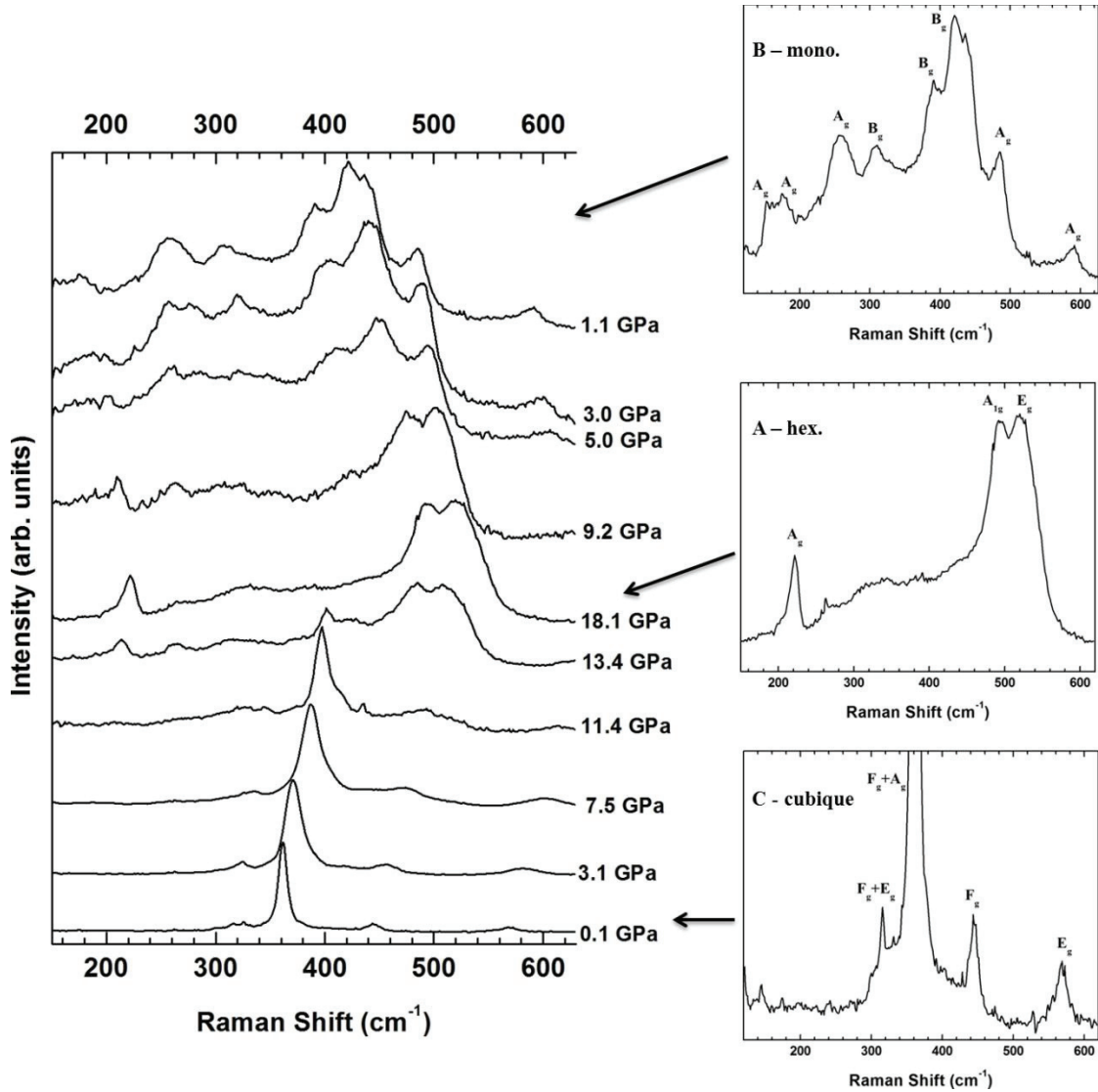


Figure A.I.3: Spectres Raman dans Gd_2O_3 nanométrique obtenus lors d'un cycle en pression. Les transitions $C \rightarrow A$ et $A \rightarrow B$ sont observées respectivement durant la compression et décompression. Les encarts à droite représentent individuellement les spectres Raman ainsi que l'attribution^{11,17} des pics Raman à pression ambiante, pression maximale atteinte et dans l'échantillon récupéré respectivement.

Bien qu'aucun spectre Raman (de qualité pertinente) de la structure hexagonale de Gd_2O_3 ne soit rapportée dans la littérature, la comparaison du spectre haute fréquence avec l'étude de Zhang⁸ ainsi que les résultats obtenus sur d'autres Re_2O_3 (Sm_2O_3 ¹⁷, ...), nous permettent d'attribuer ce dernier à la structure hexagonale de type A. Cette évolution témoigne d'une transition de phase $C \rightarrow A$ entre 11.4 et 14.2 GPa. Le spectre obtenu dans

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

cette étude est significativement mieux résolu que celui obtenu par Zhang sur un échantillon micrométrique et permet une attribution correcte des pics (en particulier basse fréquence). Notons par ailleurs que malgré l'échelle nanométrique de notre échantillon aucune transition vers un état amorphe ou fortement désordonnée rapporté par Dilawar n'est observée dans nos spectres.

Lors de la décompression, on observe dès 5 GPa la croissance de nombreux pics (255, 400, 600 cm^{-1} , etc) ainsi qu'une forte modification des pics initialement situés autour de 490 et 520 cm^{-1} . Précisons que le dernier spectre rapporté a été obtenu en cellule et présente donc une pression résiduelle. Malgré tout, à 1.1 GPa le signal de l'échantillon est attribué à une structure purement B-monoclinique^{8,11,17}. Les structures A et B sont relativement proches et présentent une faible barrière de transition. La transition structurale observée par spectroscopie Raman est ainsi moins marquée que la transition $C \rightarrow B$ et une corrélation entre les pics Raman relatifs à deux structures peut être avancée. Une description plus complète des relations entre ces deux structures ainsi que des corrélations entre les modes optiques dans différents sesquioxydes a été effectuée par J. Gouderon¹⁷. Ces résultats s'accordent parfaitement avec la transition $B \rightarrow A$ observée dans notre étude.

Conclusions

Pour conclure, aucun effet de taille significatif n'est observé dans nos échantillons, si ce n'est une légère augmentation de la pression de transition (~ 2 GPa). Aucun intermédiaire de transition attribué à la phase monoclinique n'est observé lors de la compression. De même les spectres Raman obtenus à haute pression suggèrent une structure peu désorganisée contrairement à ce qu'il a été avancé par Dilawar. Il est cependant nécessaire de relativiser ce résultat dans le sens où la taille avancée par Dilawar pour leurs nanoparticules est d'environ 30 nm contre 50 nm dans notre étude. Comme il a été discuté précédemment nous pensons cependant que la transition fortement désordonnée observée dans l'étude citée résulte d'une forte densité de défauts initiaux exaltée lors de la transition reconstructive $C \rightarrow A$. A titre de comparaison, la compression d'un échantillon micrométrique observée par spectroscopie Raman par Zhang conduit de même à un signal de fond notable à haute pression, rendant délicate l'identification de la structure hexagonale. Nous suggérons ainsi qu'aucune transition vers un état désordonné n'est attendue pour des nanoparticules de Gd_2O_3 . Afin de conclure sur cette problématique nous envisageons de réitérer cette expérience pour des tailles de nanoparticules plus faible.

Remarque importante : Il est important de noter qu'une nouvelle étude importante a publiée quelque temps après que nous ayons obtenu ces résultats. Cette étude a été obtenue par X. Yang sur des nano-piliers de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ de 20 nm de diamètre¹⁸. La compression de ces échantillons conduit (par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman) à une transition de la structure cubique vers un état amorphe entre 9.4 et 15.2 GPa. Lors de la compression malgré un faible signal attribué à la structure monoclinique, le signal de l'état amorphe domine. Les auteurs attribuent cette amorphisation sous pression à la morphologie particulière de leurs échantillons ainsi qu'à l'existence d'une taille critique estimée à 20 nm. L'influence

de la morphologie peut néanmoins être relativisée dans le sens où aucune amorphisation n'a été observée par Zhang ¹⁹ lors de la compression de nano-piliers de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ de 30 nm de diamètre. Concernant l'existence d'une taille critique, comme énoncée précédemment, de nouvelles expériences avec des nanoparticules de tailles inférieure sont nécessaires afin d'en tirer des conclusions.

Remarque 2 : Comme évoqué plus en avant bien que la fluorescence de l'ion Holmium ait été suivie sous pression (voir figure A.I.4), l'attribution des pics de fluorescence de notre étude n'a pas pu aboutir. En effet, le nombre élevée de transitions attendues (42, en raison de la proximité des niveaux $^5\text{F}_4$ et $^5\text{S}_2$), l'élargissement des pics observés, ainsi que l'écrantage d'une partie du signal par la fluorescence du diamant complique significativement une attribution rigoureuse des pics. D'un point de vue qualitatif, il semblerait cependant que la mise en désordre de l'environnement de l'ion dopant s'effectue à relativement basse pression. La transition de phase est observée entre 11 et 13 GPa.

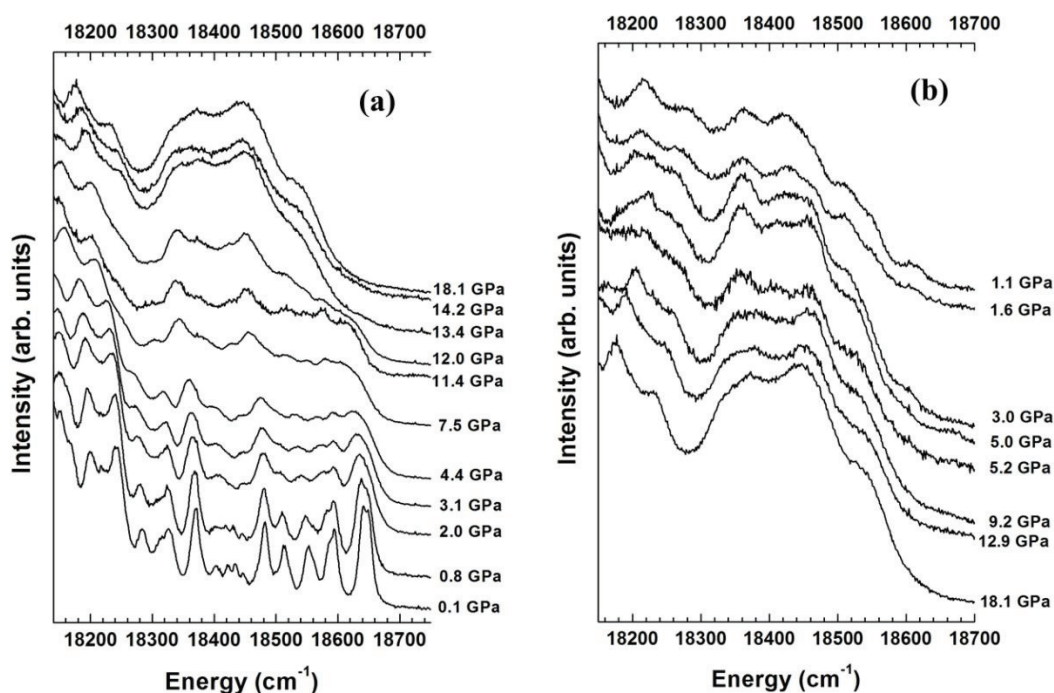


Figure A.I.4: Spectre de fluorescence ($^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) de nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}$ lors de (a) la compression et (b) la décompression.

1. Bonnet, G., Lachkar, M., Larpin, J. P. & Colson, J. C. Organometallic chemical vapor deposition of rare earth oxide thin films. Application for steel protection against high temperature oxidation. *Solid State Ionics* **72**, Part 2, 344–348 (1994).
2. Sahoo, N. K., Thakur, S., Senthikumar, M., Bhattacharyya, D. & Das, N. C. Reactive electron beam evaporation of gadolinium oxide optical thin films for ultraviolet and deep ultraviolet laser wavelengths. *Thin Solid Films* **440**, 155–168 (2003).

A.I. Extension à d'autres sesquioxydes de terres rares

3. García-Murillo, A. *et al.* Optical properties of europium-doped Gd₂O₃ waveguiding thin films prepared by the sol-gel method. *Opt. Mater.* **19**, 161–168 (2002).
4. Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Prog. Mater. Sci.* **52**, 597–647 (2007).
5. Foëx, M. & Traverse, J. P. in **3**, 429 (Masson., 1966).
6. Potter, R. J. *et al.* Deposition of HfO₂, Gd₂O₃ and PrO_x by Liquid Injection ALD Techniques. *Chem. Vap. Depos.* **11**, 159–169 (2005).
7. Hai-Yong, C. *et al.* Structural Transition of Gd₂O₃:Eu Induced by High Pressure. *Chin. Phys. Lett.* **24**, 158 (2007).
8. Zhang, F., Lang, M., Wang, J., Becker, U. & Ewing, R. Structural phase transitions of cubic Gd₂O₃ at high pressures. *Phys. Rev. B* **78**, (2008).
9. Atou, T., Kusaba, K., Fukuoka, K., Kikuchi, M. & Syono, Y. Shock-induced phase transition of M₂O₃ (M = Sc, Y, Sm, Gd, and In)-type compounds. *J. Solid State Chem.* **89**, 378–384 (1990).
10. Bai, X. *et al.* Effects of High Pressure on the Luminescent Properties of Nanocrystalline and Bulk Y₂O₃:Eu³⁺. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1404–1409 (2008).
11. Le Luyer, C., García-Murillo, A., Bernstein, E. & Mugnier, J. Waveguide Raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films. *J. Raman Spectrosc.* **34**, 234–239 (2003).
12. Nicolas, D. Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares. (2007). at http://hal.inria.fr/docs/00/17/04/47/PDF/these_D_Nicolas.pdf
13. Chen, H. *et al.* The structural transition of Gd₂O₃ nanoparticles induced by high pressure. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 425229 (2007).
14. Chen, H. *et al.* The effect of the size of raw Gd(OH)₃ precipitation on the crystal structure and PL properties of Gd₂O₃:Eu. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 130–133 (2006).
15. Dilawar, N. *et al.* Anomalous high pressure behaviour in nanosized rare earth sesquioxides. *Nanotechnology* **19**, 115703 (2008).
16. Wang, L. *et al.* Size-Dependent Amorphization of Nanoscale Y₂O₃ at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
17. Gouteron, J., Michel, D., Lejus, A. M. & Zarembowitch, J. Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: Correlation between A and B-type structures. *J. Solid State Chem.* **38**, 288–296 (1981).
18. Yang, X. *et al.* Pressure-Induced Amorphization in Gd₂O₃/Er³⁺ Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **117**, 8503–8508 (2013).
19. Zhang, C. C., Zhang, Z. M., Dai, R. C., Wang, Z. P. & Ding, Z. J. High Pressure Luminescence and Raman Studies on the Phase Transition of Gd₂O₃:Eu³⁺ Nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 9887–9891 (2011).

Annexe II

Démonstration équation 2.5 (chapitre 2)

Considérons l'expression de la différentielle de l'énergie de Gibbs :

$$dG = VdP + \gamma dA, \quad (2.1)$$

Si l'on prend l'énergie libre molaire :

$$dG_m = \frac{V}{n}dP + \frac{\gamma}{n}dA \quad (2.2)$$

Appliquons le théorème de Schwartz :

$$\left| \frac{\partial(\frac{V}{n})}{\partial A} \right|_P = \left| \frac{\partial(\frac{\gamma}{n})}{\partial P} \right|_A, \quad (2.3)$$

$$\text{d'où :} \quad \left| \frac{\partial V}{\partial A} \right|_P = \left| \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right|_A. \quad (2.4)$$

Or, dans une nanoparticule sphérique, nous avons : $\frac{\partial V}{\partial A} = \frac{r}{2}$; on obtient donc : $\left| \frac{\partial \gamma}{\partial P} \right|_r = \frac{r}{2}$.

$$\text{Ainsi, à } r \text{ fixé : } \gamma(r, P) = \frac{r}{2}P + \gamma_0(r) \quad (2.5)$$

avec $\gamma_0 = \gamma(P = 0)$.

On a par ailleurs $V_m = \left| \frac{\partial G}{\partial P} \right|_r$;

Intégrons par rapport à P à r constant : $G = V_m P + f(r)$.

Dérivons cette expression

$$\left| \frac{\partial G}{\partial r} \right|_P = P \left| \frac{\partial V_m}{\partial r} \right|_P + f'(r), \quad (2.6)$$

A.II. Démonstration de l'équation 2.5 (chapitre 2)

avec $V_m = \frac{V}{n}$, soit $\left| \frac{\partial V_m}{\partial r} \right|_P = \frac{1}{n} 4\pi r^2$.

On obtient ainsi :
$$\left| \frac{\partial G}{\partial r} \right|_P = \frac{4\pi r^2}{n} P + f'(r). \quad (2.7)$$

En dérivant l'expression (2.1) on a par ailleurs :

$$\left| \frac{\partial G}{\partial r} \right|_P = \frac{\gamma \cdot dA}{n \cdot dr} = \frac{8\pi r \gamma}{n} = \frac{8\pi r}{n} \left(\frac{r}{2} P + \gamma_0 \right), \quad (2.8)$$

Comparons les expressions (2.8) et (2.7):

$$\frac{4\pi r^2}{n} P + f'(r) = \frac{4\pi r^2}{n} P + \frac{8\pi r}{n} \gamma_0. \quad (2.9)$$

D'où :
$$f'(r) = \frac{8\pi r}{n} \gamma_0. \quad (2.10)$$

On intègre par rapport à r :
$$f(r) = \frac{4\pi r^2}{n} \gamma_0 + \text{cte} = \frac{3V_m \gamma_0}{r} + \text{cte} \quad (2.11)$$

où le dernier terme désigne l'énergie libre de Gibbs à l'état massif pour une pression nulle.

On obtient finalement :

$$G(r, P) = V_m P + \frac{3V_m \gamma_0}{r} + \text{cte}$$

(2.12)

Annexe III

Modes de combinaisons ou pollution ?

Durant l'étude sur l'oxyde de Zinc dans le chapitre 5, nous avons évoqué la présence de pics supplémentaire dans les échantillons synthétisés par LECBD au regard des autres échantillons et dont le profil n'a, à notre connaissance, pas été rapporté dans les spectres Raman de la littérature. La compréhension de la nature de ces modes a suscité de longues investigations de notre part, depuis le début cette thèse jusqu'à très récemment. Nous rapportons dans ce qui suit un bref résumé des raisonnements et expériences entrepris en ce sens.

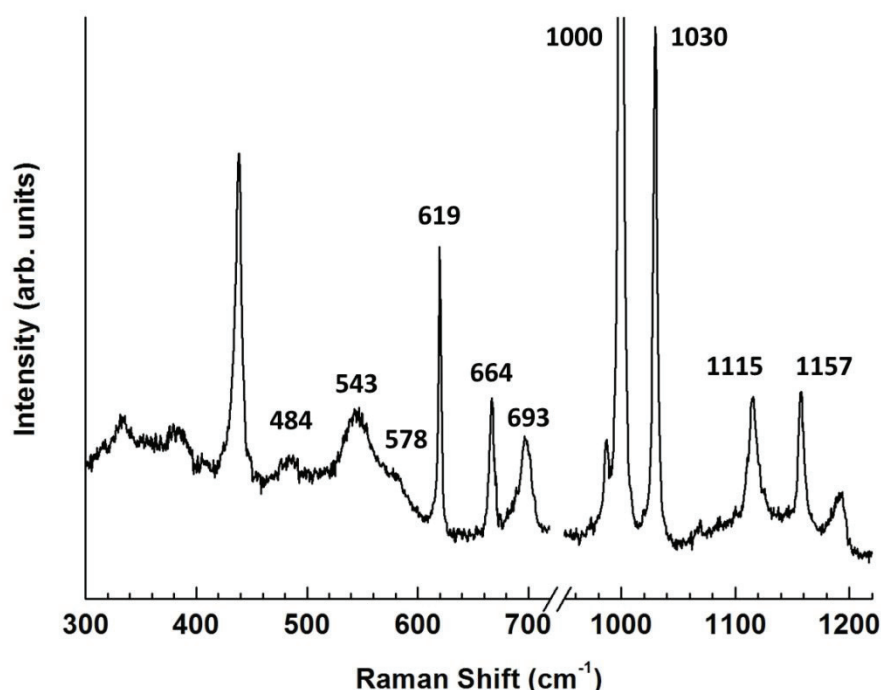


Figure A.II.1: (à droite) Spectre Raman à conditions ambiantes de l'échantillon synthétisé par LECBD. Les positions des pics "additionnels" (voir dans le texte) sont données en cm^{-1} . (à gauche) Attribution des pics Ramans en s'appuyant sur : a^1 , b^2 , c^3 , d^4

Nous présentons à nouveau les pics Ramans en question sur la figure A.II.1. Bien que la première hypothèse envisagée fut une pollution de l'échantillon, les différentes caractérisations de l'échantillon effectuées (EDX, XPS, ...), ainsi que l'analyse des différentes étapes de synthèses et l'absence de pics similaires dans les autres matériaux

A.III Modes de combinaisons ou pollution

synthétisés par LECBD n'ont pas permis de valider cette hypothèse. Il s'est en revanche avérée que les fréquences auxquelles tous ces pics sont observés s'accordent parfaitement aux fréquences attribuées par Cusco ¹ (expérimentalement et calculé par DFT-LDA) à des recombinaisons de mode et modes de second ordre appartenant à différents points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Mode Raman	Littérature	Données expérimentales	Points / chemins de Zone de Brillouin
2LA; SO	483 ^a ; 484 ^b ;	484	M-K
2B ₁ ^{low} ; 2LA	536 ^a ; 541 ^b	543	Γ; L, M, H
TA+TO	618 ^a ; 616 ^b	619	H, M
TA+LO	666 ^a ; 660 ^b	664	M
LA+TO	700 ^a ; 701 ^b	693	M
2TO	980 ^a	986	L-M-K-H
TO+LO	1000 ^c	1000	A, L, M
TO+LO	1044 ^a ; 1045 ^b	1030	A, H
2LO	1105 ^a ; 1107 ^b ; 1120 ^c	1115	H, K
2LO	1158 ^a ; 1160 ^d	1157	Γ

Tableau A.II.1 : Attribution des pics Raman additionnels en s'appuyant sur ^a ¹, ^b ², ^c ³, ^d ⁴.

Les fréquences et attributions respectives sont présentées dans le tableau A.II.1. Précisons par ailleurs que la forte contribution située à 543 cm⁻¹ et celle à 484 cm⁻¹ (attribué en partie 5.3.4.2 à un mode de surface) ont été dans un premier temps attribués aux modes de second ordre 2LA et 2B₁low respectivement. Nous nous concentrerons cependant davantage sur les pics à plus haute fréquences dans ce qui suit, ces derniers présentant un profil mieux définis et extrêmement surprenants. En effet bien que l'observation de modes de combinaison ait déjà été rapporté dans la littérature ^{1,4-6}, leur profils (de faible intensité et relativement larges) ainsi que leur activité Raman (généralement induit par un désordre cristallin), se distinguent significativement de nos observations. Nous ne détaillerons pas les arguments théoriques reliés à ce mode de combinaison mais nous attacherons davantage aux diverses « preuves » expérimentales rencontrées durant cette recherche.

Nous avons ainsi émis d'importantes réserves sur ces attributions et avons envisagé différentes hypothèses pour expliquer la nature de ces pics :

- L'existence d'une phase d'impureté. Cependant, comme évoqué précédemment, des analyses élémentaire (EDX, XPS, ...) montrent que seuls les éléments Zn et O sont présents dans les échantillons.

A.III Modes de combinaisons ou pollution

- b) La formation d'une phase d'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 en surface des nanoparticules. Cependant, les spectres Raman et infrarouges n'ont montré aucune adéquation avec les positions des pics observés.
- c) La présence de modes de surface. Néanmoins, comme il a été mentionnés au chapitre 5, il est attendu que de tels modes soient observés entre les fréquences des modes LO et TO. Aussi, cette possibilité a été abandonnée du fait que les pics additionnels soient observés à des fréquences significativement supérieures aux modes LO
- d) Pics attribués à de la fluorescence. (revoir les énergies de transition pour dire que rien n'est attendu). Des mesures Raman à différentes longueurs d'onde (dans le rouge et le bleu) n'ont montrées aucune modification de ces pics.
- e) La brisure de la symétrie de translation due la surface des nanoparticules induit une relaxation des règles de sélection et peut conduire à l'observation de modes "silencieux". Ce phénomène a déjà été suggéré dans la littérature, notamment pour les modes de symétrie B_1 ^{5,7}. Cette interprétation ne peut cependant expliquer la présence des pics à des fréquences aussi élevées dans nos spectres et a donc été abandonnée.

Finalement, pour citer Sherlock Holmes⁸ : " Lorsque vous éliminez l'impossible, ce qui reste, si improbable soit-il, est nécessairement la vérité". Aussi, malgré notre rejet préliminaire d'attribuer ces pics à des modes de combinaison en raison de leurs inattendues finesse et intensités, nous nous devons d'approfondir cette possibilité.

Nous invitons le lecteur à se rapporter à la figure 5.8 du chapitre 5 présentant les spectres Raman de l'échantillon 1 (LECBD) durant un cycle en pression. Si l'on s'intéresse à l'évolution sous pression des modes nous concernant (à 619, 664 et 693 cm^{-1}), nous observons dès 8.5 GPa un élargissement ainsi qu'une diminution progressive de l'intensité de ces derniers jusqu'à 10-12 GPa, pression à laquelle la transition wurtzite–NaCl est observée. Un comportement identique (non rapporté au chapitre 5) est observé pour les pics localisés à plus hautes fréquences. La concomitance entre la disparition de ces pics et la transition structurale nous a ainsi confortés avec notre hypothèse suggérant que ces modes soient intrinsèques à l'oxyde de zinc.

Nous avons discuté au chapitre 5.3.4.3 de la création de nombreux défauts cristallins dans les échantillons obtenus par recuit de l'échantillon 1. Cette "dégradation" de l'échantillon se manifestait notamment par l'exaltation du mode $E_1(\text{LO})$ et s'accompagnait par ailleurs de la disparition des pics de "combinaison". Afin d'étudier de façon plus rigoureuse une éventuelle corrélation entre la présence de ces pics et la concentration de défauts, nous avons effectué une étude par spectroscopie Raman durant un cycle en température de 120 °K à 420 °K (voir figure A.II.2.e). Ces mesures ont été effectuées à l'Ecole Normale Supérieur de Lyon avec l'aide de Gilles Montagnac. Rappelons que les processus mettant en jeu plusieurs phonons sont attendus comme davantage favorisé (respectivement défavorisé) à haute température (respectivement basse température). En effet, l'augmentation de la température sous entend davantage de phonons thermique dans le cristal et conduit ainsi à augmenter l'interaction phonon-phonon. Ce comportement est bien observé

dans les spectres à basse température représentés dans les figures A.II.2.a-b pour lesquels une diminution drastique de l'intensité des pics additionnels (à basse et hautes fréquence) vis-à-vis de l'intensité du mode E_2^{high} est obtenue (figure A.II.2.e). Ces modifications sont parfaitement réversibles lors du retour à température ambiante.

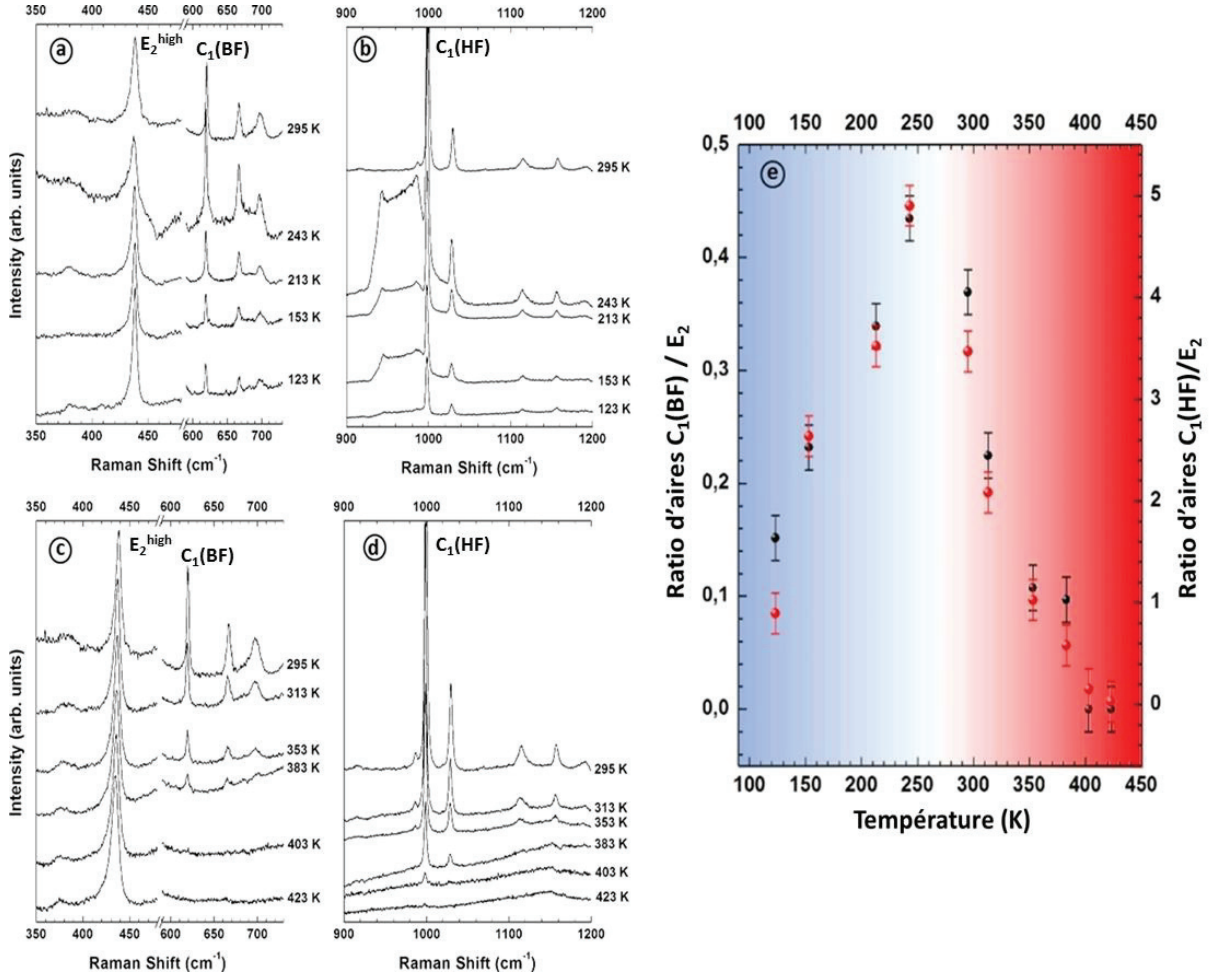


Figure A.II.2 : Spectres Raman à basse (a et b) et haute (c et d) température de nanoparticules de ZnO (synthétisé par LECBD) déposées sur un substrat de Si. Le graphique (e) représente le ratio d'aire des pics additionnels à faible (618 cm^{-1}) et haute (1000 cm^{-1}) fréquences (cercles rouges et noirs respectivement) sur celle du mode E_2

L'augmentation en température conduit en revanche à un comportement inattendu. En effet, à défaut d'observer une augmentation des processus à plusieurs phonons, l'intensité des pics de recombinaison diminue fortement jusqu'à disparaître totalement aux alentours de 400 K. Notons que cette température est bien entendu largement inférieure à la température d'évaporation de nanocristaux de ZnO (1650 K)⁹ et la présence du mode E_2^{high} atteste de la préservation de la structure wurtzite. La disparition de ces pics additionnels est irréversible lors du retour à température ambiante. Rappelons à ce titre que nous avons montré en partie 5.3.4.3 que l'échantillon (caractérisé par spectroscopie Auger, photoluminescence et Raman) ainsi obtenue présentait une concentration de défauts cristallin significativement supérieur à l'échantillon original. Ainsi, la disparition de ces pics semblait clairement être

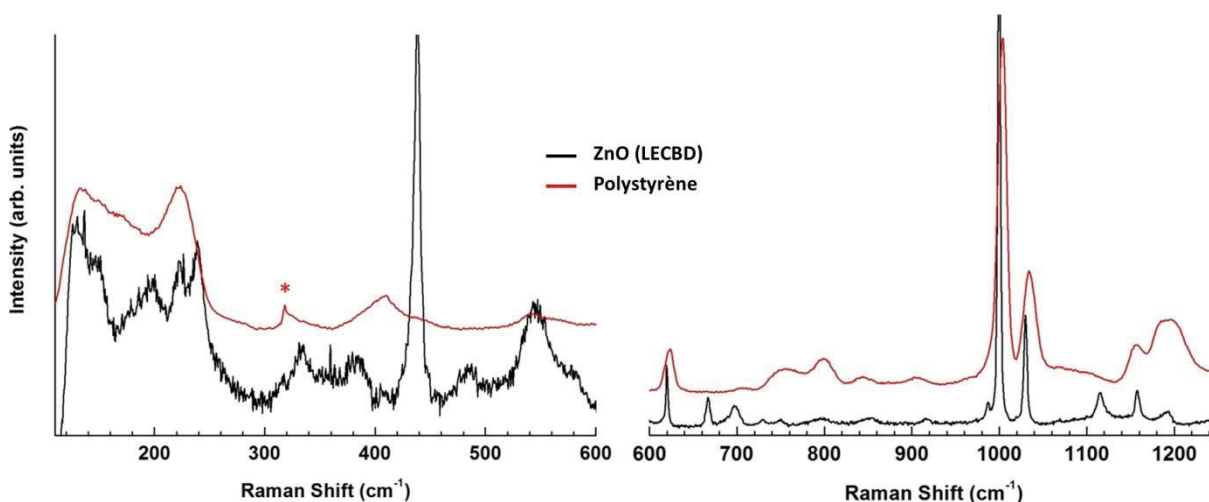
A.III Modes de combinaisons ou pollution

reliée à la création de désordre et de défauts dans les nanoparticules. Cette conclusion était à ce titre cohérent avec l'absence de tels pics dans les autres échantillons présentés dans le chapitre 5, ces derniers ayant été caractérisé comme présentant de nombreux défauts intrinsèques.

Pour résumer, différents résultats expérimentaux semblaient valider l'attribution initiale (sur la base d'attributions de la littérature) des pics Raman additionnels dans l'échantillon synthétisé par LECBD. En effet, les différentes caractérisations ainsi que les résultats sous haute pression semblaient pointer le caractère intrinsèque aux nanoparticules de ces pics. De plus une étude en température a permis de mettre en évidence une température critique (400K) à laquelle les pics Raman disparaissent suite à la création de défauts cristallins dans les nanoparticules. Cette interprétation était à ce titre, d'autant plus pertinente que cette température critique est extrêmement proche de celle (450K) correspondant à la migration des oxygènes dans la nanoparticule (et donc à la création de défauts).

Néanmoins ...

Malgré les résultats fortement encourageant et renforçant l'attribution de ces pics à des combinaisons de mode, nous avons en parallèle continué à prospecter sur une éventuelle source de pollution de l'échantillon. Nous avons en particulier longuement suspecté la présence de composé de type styrène provenant d'huile de pompe, rejeté durant la synthèse des échantillons par LECBD. Nous ne détaillerons pas ici l'ensemble des raisonnements et études effectuées durant une longue période de cette thèse mais il s'avère que nous avons récemment enfin identifié la source de ces pics. Malgré les précautions prises et les caractérisations effectuées en début de recherche, il s'avère que ces pics sont sans doute possible attribués à une pollution inattendue, à savoir un dérivé de styrène présent dans les boîtes de transport des échantillons de ZnO-LECBD ...



Nous rapportons en figures A.II.3 et A.II.4 les spectres obtenus respectivement à pression ambiante et durant un cycle en pression, dans des "copeaux" de la boîte de

transport. La majorité des pics additionnels observés dans les échantillons synthétisés par LECBD s'accordent parfaitement au spectre rapporté en figure a et sont attribués dans la littérature au polystyrène^{10,11}. De même leur comportement sous pression (voir figure A.II.4.c) sont strictement identiques. Finalement la disparition de ces pics observée précédemment en température (400 K) correspond parfaitement à la température de transition vitreuse du polystyrène¹².

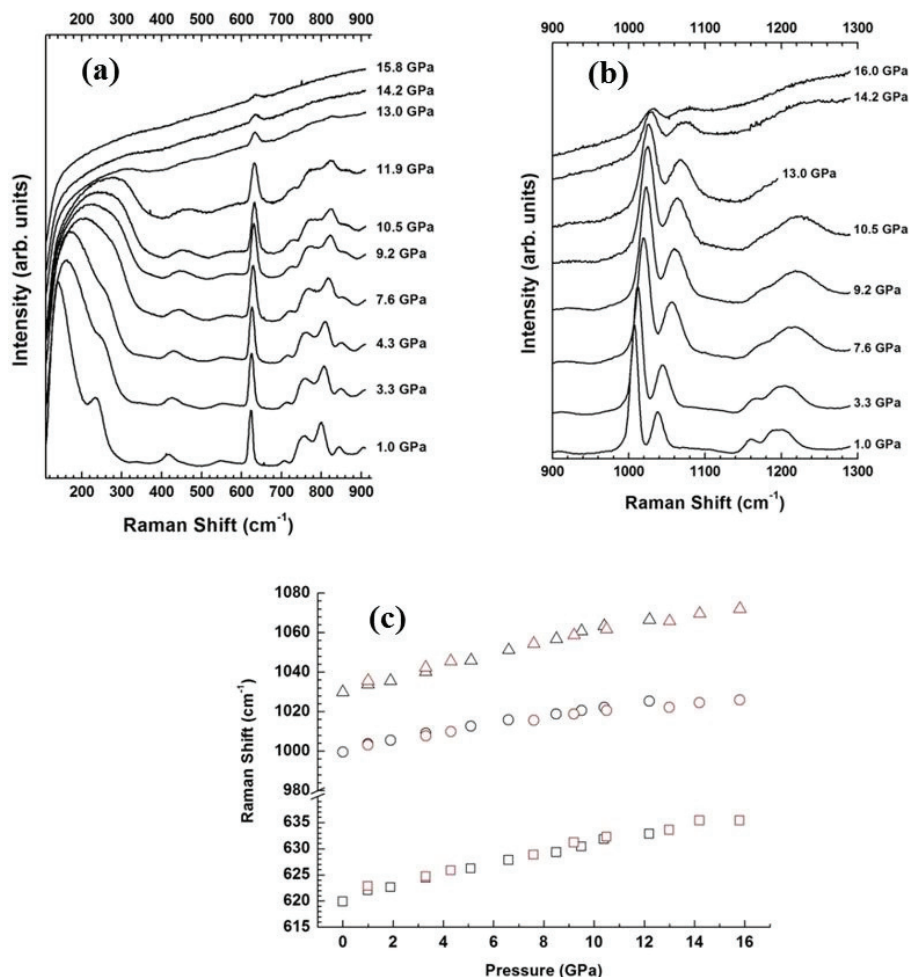


Figure A.II.4 (en haut) Spectres Raman obtenus dans l'échantillon de polystyrène (MTP : 4:1 Ethanol-Méthanol) durant une compression jusqu'à 16 GPa. (en bas) Décalage en fréquence au cours de la compression des principaux pics additionnels du polystyrène (en noir) et de ZnO-LECBD (en rouge).

Suite à ces résultats, nous avons naturellement entrepris de "nettoyer" les échantillons de cette pollution afin de raffiner nos spectres Raman sous pression et éventuellement voir une influence de la désorption du polystyrène sur le polymorphisme de l'échantillon 1 sous pression. Bien que l'utilisation de méthanol-éthanol permette d'évacuer toute pollution de styrène, nous n'avons à ce jour pas été en mesure de réitérer ces expériences en raison de difficultés liées à la synthèse de ces nanoparticules.

1. Cuscó, R. *et al.* Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Phys. Rev. B* **75**, (2007).
2. Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernik, S. & Srećković, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 914–921 (2010).

A.III Modes de combinaisons ou pollution

3. Serrano, J. *et al.* Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach. *Phys. Rev. B* **69**, (2004).
4. Kunert, H. W. *et al.* Multiphonon processes in ZnO. *Phys. Status Solidi C* **2**, 1131–1136 (2005).
5. Manjón, F. J., Marí, B., Serrano, J. & Romero, A. H. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. *J. Appl. Phys.* **97**, 053516–053516–4 (2005).
6. Rodríguez-Suárez, R., Menéndez-Proupin, E., Trallero-Giner, C. & Cardona, M. Multiphonon resonant Raman scattering in nanocrystals. *Phys. Rev. B* **62**, 11006–11016 (2000).
7. Tzolov, M. *et al.* Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **379**, 28–36 (2000).
8. Doyle, A. C., Landa, M. L. & Beaumont, G. *Le signe des quatre*. (Librairie générale française, 1995).
9. Park, K., Lee, J.-S., Sung, M.-Y. & Kim, S. Structural and Optical Properties of ZnO Nanowires Synthesized from Ball-Milled ZnO Powders. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 7317–7321 (2002).
10. Anema, J. R., Brolo, A. G., Felten, A. & Bittencourt, C. Surface-enhanced Raman scattering from polystyrene on gold clusters. *J. Raman Spectrosc.* **41**, 745–751 (2010).
11. Palm, A. Raman Spectrum of Polystyrene. *J. Phys. Chem.* **55**, 1320–1324 (1951).
12. Wilkes, C. E., Summers, J. W., Daniels, C. A. & Berard, M. T. *Pvc Handbook*. (Hanser Verlag, 2005).

Annexe IV

Caractérisation par photoluminescence

Les résultats expérimentaux de photoluminescence présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de la Plateforme Lyonnaise de Recherche sur les Agrégats (Plyra) par Dimitri Hapiuk, Bruno Masenelli et Alexandra Apostoluk.

La photoluminescence est une technique de caractérisation non destructive, rapide et particulièrement riche d'information pour l'étude des semi-conducteurs tel que ZnO. Le principe général repose sur l'étude de la lumière émise par un échantillon au cours du processus de relaxation suite à une excitation de ce dernier à une longueur d'onde donnée. Deux types d'émission de photoluminescence peuvent être distingués :

. L'émission intrinsèque, proche de l'énergie du Gap (E_g). Elle est associée à la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous de la bande de valence et rayonne un photon UV correspondant à l'énergie du gap diminué de l'énergie de liaison de l'exciton libre (estimée à 60 meV dans ZnO¹)

. L'émission extrinsèque, d'énergie inférieure au gap et associée à la présence de défauts structuraux, impuretés ou dopants, créant des niveaux d'énergies dans la bande interdite plus ou moins proche des bandes de conduction ou valence. Cette émission extrinsèque permet ainsi de préciser la nature des impuretés présentes dans l'échantillon, qu'elles soient introduites volontairement ou non lors de la synthèse du matériau.

Emission Intrinsèque

L'excitation d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) par un rayonnement d'énergie supérieur à E_g conduit à la formation d'une paire électron-trou. L'électron photo-généré ainsi que le trou associé forment une quasi-particule, l'exciton, pouvant être représenté comme un atome hydrogénoïde. Les excitons dits libres, peuvent se mouvoir sur de grandes distances cristallines à condition que le matériau soit très pur. Ceci permet de disposer d'un premier critère de qualité du matériau étudié. L'énergie libérée lors de la recombinaison des excitons libres est :

$$E_{(n)}(\vec{K}) = E_g - E_{X(n)} + E_{cin}, \quad (4.1)$$

A.IV. Caractérisation par photoluminescence

où $E_X(n)$ désigne l'énergie de liaison de l'exciton, n le nombre quantique principal et le dernier terme correspond à l'énergie cinétique de l'exciton libre. Des spectres de l'exciton libre de ZnO sont présentés dans le manuscrit en figure 5.19.

Luminescence extrinsèque

En présence de défauts, tel qu'une impureté (neutre ou ionisée), l'exciton peut être amenée à être piégés par le puits de potentiel crée par cette impureté. Celui-ci perd ainsi son énergie cinétique et on parle dès lors d'excitons liés. Selon la nature des défauts (donneur ou accepteur d'électrons), on distinguera les DBE (*Donor Bound Exciton*) ou ABE (*Acceptor Bound Exciton*).

En règle générale, l'efficacité radiative des excitons liés est de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celle des excitons libres et permet de détecter des concentrations en impuretés de l'ordre du ppm (10^{-6}). Précisons à ce titre qu'à très basse température cette luminescence est dominante devant la luminescence de l'exciton libre. Lorsque la température augmente en revanche les excitons faiblement liés sont susceptibles d'être dépiégés thermiquement et soit se piéger sur d'autres défauts plus profonds ou bien se recombiner directement. La recombinaison radiative d'un exciton piégé sur un donneur aura pour énergie :

$$E_{(n)}(\vec{K}) = E_g - E_{X(n)} - E_i, \quad (4.2)$$

où E_i désigne l'énergie d'interaction entre l'exciton et le défaut, aussi appelé énergie de localisation. Les énergies d'interaction attribuées aux différents excitons liés sont bien connues pour un ZnO dans la littérature ² (voir figure IV.1.b). Une analyse spectroscopique permet ainsi de révéler de précieux renseignements sur les impuretés présents dans l'échantillon. Il est cependant à noter que l'attribution de ces raies à une impureté précise n'est pas chose aisée en raison du nombre important de raies excitoniques ainsi qu'à l'élargissement de ces dernières. Un spectre d'émission excitonique obtenue dans ZnO est présenté en figure 5.16.

Nous pouvons observer sur le figure IV.1 la présence de répliques phonons. Ce processus découle du fait que lors de la recombinaison des excitons, une partie de l'énergie peut être dissipée sous forme de phonons. Notons que ces répliques ne se limitent pas à l'exciton lié et sont à ce titre plus intense provenant de la recombinaison d'excitons libres que d'excitons liés³. Les intensités des répliques phonons à basse température sont liées par le facteur de Huang-Rhys (voir partie 5.3.4.3) et reflète la qualité cristalline d'un échantillon.

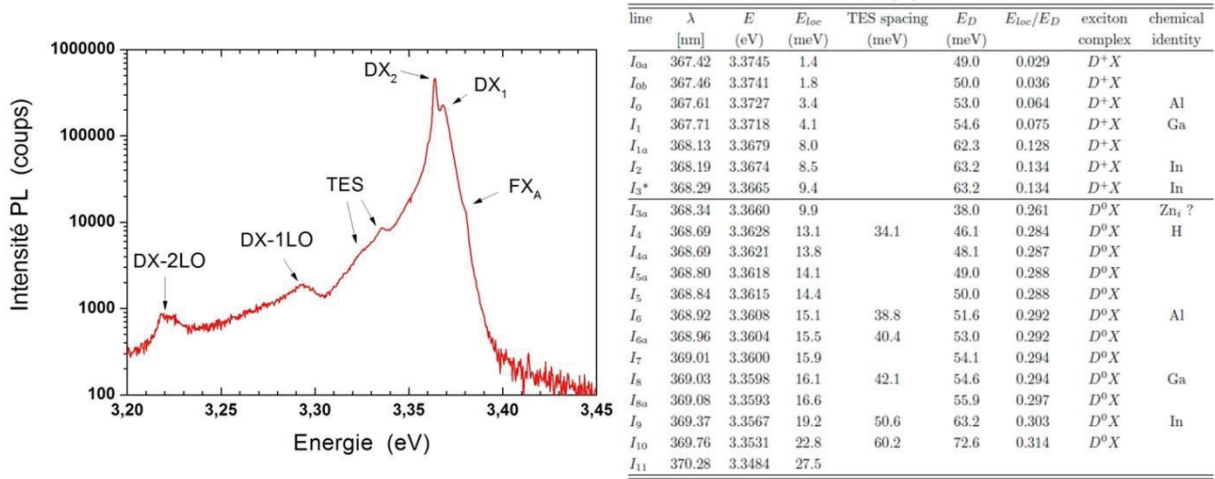


Figure IV.1.b: (à gauche) Structure de la région associée à l'électron lié à 15K pour des nanoparticules de ZnO synthétisées par LECBD. (à droite). Energies associées aux différents excitons liés connus dans ZnO.

La Luminescence visible

Dans de nombreux matériaux SC, le spectre de PL présente une émission très large (entre 400 et 650 nm^{4,5}) due à des états profonds du gap (éloigné des bandes de valence et de conduction) provenant d'impuretés et de défauts cristallins de ZnO. La nature de cette luminescence visible est encore fortement sujette à débat. Bien qu'il ait été suggéré que l'exaltation de cette luminescence (et plus particulièrement dans le vert) soit relié à une non-stoechiométrie, des études récentes pointent davantage le rôle de défauts de cristallinités⁶ (lacunes d'oxygène^{7,8}, lacunes de zinc⁹). Cette luminescence constitue une bonne sonde de la qualité structurale des échantillons de ZnO et une forte intensité lumineuse dans cette gamme d'énergie sera généralement interprétée comme témoignant d'une forte concentration en défauts cristallin. Les spectres de luminescence visibles dans nos échantillons de ZnO sont présentés en figure 5.12 et 5.19. Notons pour finir que l'absence de luminescence visible peut être induite par la présence de centres de recombinaisons non radiatifs. Ces derniers sont créés lors de processus d'adsorption en surface. Un tel phénomène d'extinction a notamment été observé dans des nanoparticules de CdSe¹⁰

1. Teke, A. *et al.* Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
2. Wagner, M. R. Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields. (2010).
3. Segall, B. & Mahan, G. D. Phonon-Assisted Recombination of Free Excitons in Compound Semiconductors. *Phys. Rev.* **171**, 935–948 (1968).
4. Kahn, M. L. *et al.* Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 458–468 (2005).
5. I Ozerov, M. A. Enhancement of exciton emission from ZnO nanocrystalline films by pulsed laser annealing. *Appl. Surf. Sci.* 242–248 (2003). doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.038
6. Tainoff, D., Masenelli, B., Boisson, O., Guiraud, G. & Mélinon, P. Crystallinity, Stoichiometry, and Luminescence of High Quality ZnO Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C* **112**, 12623–12627 (2008).

A.IV. Caractérisation par photoluminescence

7. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Oxygen vacancies in ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102 (2005).
8. Brillson, L. J. *et al.* Dominant effect of near-interface native point defects on ZnO Schottky barriers. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102116 (2007).
9. Janotti, A. & Van de Walle, C. G. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
10. Van Sark, W. G. J. H. M. *et al.* Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8281–8284 (2001).